

Hélder Maximino Couto Barbosa

**ESTUDO DOS FACTORES QUE INFLUENCIAM A  
EFICIÊNCIA DE DISPOSITIVOS ELECTRÓNICOS  
ORGÂNICOS POR SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL**

DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS

Trabalho efectuado sob a orientação da Prof. Marta Ramos

UNIVERSIDADE DO MINHO

Braga, Maio de 2009



Aos que sempre caminharam ao meu lado.



# Conteúdo

<b>Conteúdo</b>	<b>iv</b>
Agradecimentos . . . . .	ix
Prefácio . . . . .	xi
Resumo . . . . .	xiii
Abstract . . . . .	xv
Unidades e factores de conversão . . . . .	xvii
Lista de Constantes Físicas . . . . .	xvii
Designação das abreviaturas utilizadas . . . . .	xvii
Lista das Figuras . . . . .	xxi
Lista das Tabelas . . . . .	xxxi
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 O Interesse na Utilização de Materiais Poliméricos Semicondutores . . .	1
1.2 Dispositivos Electrónicos e Optoelectrónicos Orgânicos . . . . .	3
1.2.1 Funcionamento dos Díodos Poliméricos Emissores de Luz . . .	3
1.2.2 Funcionamento das Células Fotovoltaicas Orgânicas . . . . .	8
1.3 Organização da Tese . . . . .	13
<b>2 Modelo Mesoscópico</b>	<b>15</b>
2.1 Introdução . . . . .	15
2.2 Morfologia do Polímero à Nanoescala . . . . .	16
2.2.1 Informações de Carácter Experimental Sobre a Morfologia dos Polímeros . . . . .	18
2.2.2 Modelação da Morfologia do Polímero à Nanoescala. . . . .	20
2.3 Aspectos Conceptuais da Estrutura Electrónica de um Filme Polimérico Conjugado . . . . .	23
2.4 Processo de Injecção de Carga . . . . .	25

2.4.1	Modelos Clássicos de Injecção de Carga . . . . .	27
2.4.2	Efeito da Carga Imagem . . . . .	28
2.4.3	Modelos Microscópicos para a Injecção de Carga . . . . .	29
2.4.4	Modelo Mesoscópico para a Injecção de Carga . . . . .	31
2.5	Processo de Transporte de Carga . . . . .	36
2.5.1	Modelos Microscópicos de Transporte de Carga em Semicondutores Orgânicos . . . . .	36
2.5.2	Modelo Mesoscópico para o Transporte de Carga . . . . .	39
2.5.3	Determinação da Mobilidade dos Portadores de Carga . . . . .	41
2.6	Processo de Difusão de Excitões . . . . .	42
2.6.1	Dinâmica dos Excitões Singuleto . . . . .	42
2.6.2	Modelos Existentes para o Estudo da Dinâmica de Excitões . . . . .	46
2.6.3	Modelo Mesoscópico para a Dinâmica dos Excitões Singuleto . . . . .	49
2.7	Descrição dos Algoritmos de Simulação . . . . .	52
<b>3</b>	<b>Modelação do Funcionamento de Díodos Poliméricos Unipolares</b>	<b>57</b>
3.1	Introdução . . . . .	57
3.2	Condições de Simulação da Injecção e Transporte de Carga Unipolar em Díodos Poliméricos . . . . .	59
3.3	Influência da Morfologia no Processo de Injecção de Carga em Díodos Poliméricos . . . . .	62
3.4	Efeito da Morfologia nas Propriedades Eléctricas de Díodos Poliméricos . . . . .	67
3.5	Efeito das Propriedades Moleculares no Funcionamento de um Díodo Polimérico . . . . .	75
3.6	Determinação da Mobilidade dos Portadores de Carga . . . . .	81
3.7	Conclusões . . . . .	82
<b>4</b>	<b>Modelação do Funcionamento de Díodos Poliméricos Bipolares</b>	<b>85</b>
4.1	Introdução . . . . .	85
4.2	Condições de Simulação da Injecção, Transporte e Recombinação de Carga Bipolar em Díodos Poliméricos . . . . .	86
4.3	Influência da Orientação dos Segmentos Conjugados no Funcionamento de um DPEL de PPV . . . . .	87
4.4	Influência das Propriedades Moleculares no Funcionamento de um DPEL . . . . .	98
4.5	Influência da Arquitectura no Funcionamento de Díodos Poliméricos Bipolares . . . . .	104

4.5.1	Funcionamento de um DPEL com Dupla Camada Polimérica de 7-CN-PPV/PPV . . . . .	105
4.5.2	Influência da Forma da Interface Polímero/Polímero no Funcionamento de um DPEL de 7-CN-PPV/PPV . . . . .	109
4.6	Conclusões . . . . .	115
<b>5</b>	<b>Modelação da Dinâmica de Excitões Singuleto em Sistemas Poliméricos</b>	<b>117</b>
5.1	Introdução . . . . .	117
5.2	Condições de Formação de Excitões na Rede Polimérica . . . . .	120
5.3	Influência da Morfologia do Polímero à Nanoescala . . . . .	123
5.3.1	Fotoexcitação dos Segmentos Poliméricos com Pequeno Comprimento de Conjugação . . . . .	123
5.3.2	Fotoexcitação Uniforme dos Segmentos Conjugados . . . . .	125
5.3.3	Direcção de Difusão dos Excitões . . . . .	128
5.4	Influência da Estrutura Química do Polímero na Dinâmica de Excitões .	129
5.4.1	Fotoexcitação dos Segmentos com Pequeno Comprimento de Conjugação . . . . .	130
5.4.2	Fotoexcitação Uniforme dos Segmentos Conjugados . . . . .	135
5.4.3	Direcção de Difusão dos Excitões . . . . .	137
5.5	Conclusões . . . . .	138
<b>6</b>	<b>Perspectivas de Trabalho Futuro</b>	<b>141</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>145</b>





# Agradecimentos

Lí num dos muitos cafés espalhados pela cidade de Braga que "Uma caminhada nunca se faz só quando se tem amigos.". Esta é sem dúvida uma das lições mais importantes que voltei a aprender ao longo destes últimos 4 anos. Se em termos científicos aprendi muito na área de investigação a que me dediquei, a quantidade de competências adquiridas com os desafios que me foram colocados e o meu próprio auto-conhecimento cresceram de tal forma que provavelmente outro processo, que não o desafio de realizar um trabalho conducente à obtenção do grau de Doutor, não o permitiria.

O meu primeiro agradecimento vai para a minha orientadora Professora Marta Ramos, que sempre me ajudou, contribuindo para o meu crescimento pessoal, humano e intelectual. Obrigado pela disponibilidade, pela partilha, mas principalmente pela paciência em aturar as minhas distrações e acalmar a minha ansiedade.

O meu segundo, e muito especial agradecimento, vai para a "Maria". O meu muito obrigado por puxares por mim e pelas minhas orelhas na hora certa, por me chamares à razão no momento certo e, principalmente, por seres a amiga que és.

Obrigado aos meus amigos do peito. Por respeito aos imensos amigos que tenho não vou mencionar nomes, mas eles sabem quem são. A vocês que assistiram a todo este processo que durou quase 4 anos e que transformou a minha vida. A vocês que me deram palavras de apoio e o ombro que tanto necessitei, o meu profundo agradecimento.

Ana Célia, muito obrigado pela tua disponibilidade em me ajudar nos mais diversos momentos, apesar de estares longe de Portugal. Agradeço-te a paciência em ler a minha Tese apesar do imenso trabalho que tens.

Um especial agradecimento à minha família em geral e aos meus pais em particular. A vós apenas agradeço a compreensão que sempre tiveram para com a minha pessoa, apesar de nunca reclamarem o filho ausente que muitas vezes fui.

I would like to express my gratitude to my "scientific grandfather" Professor Marshall Stoneham for the helpful discussions and scientific challenges. Agradeço também à Professora Isabel Ferreira, ao Doutor Graham Hungerford e ao Doutor Jorge Morgado pela disponibilidade em debater o modelo e os resultados que ia obtendo ao longo do meu trabalho.

Agradeço ao Grupo de Física Computacional e Teórica (GFCT), do Centro de Física da Universidade do Minho, que me disponibilizou o equipamento informático necessário à realização desta Tese e me proporcionou um bom ambiente de trabalho. Um, claro está, obrigado ao João, que apesar da sua ausência física sempre conseguiu administrar, como ninguém, a rede de computadores do GFCT resolvendo muitos dos meus problemas informáticos.

Gostaria também de agradecer à Fundação Calouste Gulbenkian e à Phantoms Foundation pelos subsídios que me atribuíram, permitindo assim a minha participação em várias conferências internacionais.

Agradeço ao Ministério da Educação por me ter dispensado do serviço docente e concedido uma *Equiparação a Bolseiro*, durante este período, sem a qual não teria sido possível a realização, a tempo integral, dos trabalhos conducentes à apresentação desta Tese.

Por último, o meu muito obrigado à Fundação para a Ciência e Tecnologia pela concessão da Bolsa de Doutoramento (SFRH/BD/22143/2005), durante estes quase 4 anos, e pelos financiamentos que me ajudaram a ir a encontros científicos e a realizar estágios, contribuindo assim para o meu crescimento científico.

Braga, Portugal  
Maio de 2009.

Hélder Barbosa

# Prefácio

O trabalho descrito nesta tese foi efectuado no Departamento e Centro de Física da Universidade do Minho, Portugal, integrado no Grupo de Física Computacional e Teórica (GFCT).

Os resultados que constam nesta tese já foram publicados ou encontram-se em fase de publicação nos seguintes artigos:

- Helena M. G. Correia, Hélder M. C. Barbosa, Marta M. D. Ramos, “Modelling the Effect of Nonplanarity on Luminescence Energy of Conjugated Polymers”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352, 1691-1694 (2006).
- Hélder M. C. Barbosa, Marta M. D. Ramos, "Mesoscopic modelling of 2-CN-PPV/PPV polymer LED", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 18, 257-261 (2007).
- Hélder M. C. Barbosa, Marta M. D. Ramos, "Mesoscopic Modelling of Polymer-Based Optoelectronic Devices", *Plasma Processes and Polymers*, 4, S104-S107 (2007).
- Hélder M. C. Barbosa, Marta M. D. Ramos, "Computer Simulation of Hole Distribution in Polymeric Materials", *Materials Science Forum*, 587-588, 711-715 (2008).
- Hélder M. C. Barbosa, Marta M. D. Ramos, "Modelling the effects of the anode work function in PPV LED", *Thin Solid Films*, 516, 1584-1587 (2008).
- Marta M. D. Ramos, Hélder M. C. Barbosa, "The Influence of Chain Orientation in Electric Behaviour of Polymer Diodes.", *Proceedings of Symposium O - Interface controlled organic thin films*, European Materials Research Society (E-MRS) 2008 Spring Meeting.

- Hélder M. C. Barbosa, Marta M. D. Ramos, "Theoretical Study of the Influence of the Morphology in Polymer-based Devices Functioning", *Journal of Materials Science: Materials Electronics*, 20, S336–S340 (2009).
- Marta M. D. Ramos, Hélder M. C. Barbosa, "How can the Nanostructure Affect the Charge Transport in PLED?", *European Physics Journal: Applied Physics*, 46, 12509 (2009).
- Hélder M. C. Barbosa, Helena M. G. Correia, Marta M. D. Ramos, "The Effect of the Intramolecular Properties in Single-Carrier Polymer Diodes", *Materials Science and Engineering B*, *in print* (2009).
- Hélder M. C. Barbosa, Marta M. D. Ramos, "Quantum and Nanoscale Modeling of Exciton Dynamics in Polymeric Systems", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, *in print* (2009).

# Resumo

## **Estudo dos Factores que Influenciam a Eficiência de Dispositivos Electrónicos Orgânicos por Simulação Computacional**

Nos últimos anos o campo da Electrónica Orgânica teve um grande desenvolvimento, resultante da contribuição de vários trabalhos, quer teóricos quer experimentais, fundamentais e aplicados, onde os dispositivos com camadas activas constituídas por polímeros conjugados apresentam especial atenção devido ao facto de serem materiais fáceis sintetizar e processar, de baixo custo e apresentarem eficiências aceitáveis, levando a que alguns dos dispositivos onde são utilizados tenham já entrado no circuito comercial e outros tenham múltiplas funcionalidades.

Apesar da importância científica e tecnológica deste tipo de dispositivos, para se poder desenhar e fabricar dispositivos multifuncionais é necessário compreender e melhorar o seu funcionamento, que passa pelo estudo dos factores que influenciam esse funcionamento e a competição dos vários processos electrónicos que estão na sua base. Para isso é necessário desenvolver um modelo destes dispositivos multifuncionais que englobe todos estes processos, desde a escala molecular à mesoscópica, e que tenha um número reduzido de parâmetros ajustáveis.

É neste contexto que foi desenvolvido um Modelo Mesoscópico que permita o estudo da evolução temporal e da competição dos processos de injeção, transporte, recombinação, retenção e recolha de carga (electrões e/ou lacunas), assim como da formação e difusão de excitações, em díodos poliméricos conjugados baseados em PPV e alguns dos seus derivados. Para tal, foram utilizados resultados dos processos à escala molecular obtidos por um método de dinâmica molecular quântica auto-coerente e incorporados, como parâmetros, no Modelo Mesoscópico, com o objectivo de se estudar a influência das propriedades moleculares e da morfologia do polímero, à nanoescala, no funcionamento desses dispositivos. Os resultados por nós obtidos, alguns deles não intuitivos, permitem não só uma melhor compreensão do funcionamento dos dispositivos multifuncionais baseados em materiais poliméricos, como sugerem estratégias para melhorar a sua eficiência e desempenho.



# Abstract

## **Study the Factors That Influence the Efficiency of Organic Electronic Devices by Computational Simulation**

In the last years the Organic Electronic field had a great development as a result of the contribution of several theoretical and experimental works, both fundamental and applied, where the devices with active layers based on conjugated polymers, show special attention due to the fact that they are easy to synthesize and processing, low cost and sufficient efficiency, leading to their commercialization and their use as multifunctional devices.

Despite their scientific and technological importance, in order to design and fabricate multifunctional devices is necessary understanding and improve their functioning, which needs the study of the factors that influence the competition of several electronic processes that are underlying the functioning of those devices. In order to study that competition is necessary to develop a multifunctional device model that considers the processes from the molecular to the mesoscopic scales and presents a small number of adjustable parameters.

In this context we have been developing a Mesoscopic Model that allows to study the time evolution and the competition between the processes of charge (electrons and/or holes) injection, transport, recombination, trapping and collection by the opposite electrode, as well as exciton formation and diffusion, in diodes based on conjugated polymers such as PPV and some of its derivatives. For that purpose, we have used results obtained at molecular scale calculated by a self-consistent quantum molecular dynamics method and use them as parameters in the Mesoscopic Model, with the aim to study the influence of molecular properties and polymer morphology, at nanoscale, in the functioning of those devices. Our results, which some of them are not intuitively, allow not only a better understanding of the functioning of multifunctional devices based on polymeric materials, but also suggest strategies to improve their efficiency and performance.





**Unidades e factores de conversão**

Nome	Símbolo	Valor	Unidade
Electrão-volt	$eV$	$1.60217733 \times 10^{-19}$	J
Angstrom	$\text{\AA}$	$10^{-10}$	m

**Múltiplos e submúltiplos decimais das unidades**

Factor multiplicador	Prefixo	Símbolo
$10^{24}$	yota	Y
$10^{21}$	zeta	Z
$10^{18}$	exa	E
$10^{15}$	peta	P
$10^{12}$	tera	T
$10^9$	giga	G
$10^6$	mega	M
$10^3$	quilo	k
$10^2$	hecto	h
$10^1$	deca	da
$10^0$	-	-
$10^{-1}$	deci	d
$10^{-2}$	centi	c
$10^{-3}$	mili	m
$10^{-6}$	micro	$\mu$
$10^{-9}$	nano	n
$10^{-12}$	pico	p
$10^{-15}$	fento	f
$10^{-18}$	ato	a
$10^{-21}$	zepto	z
$10^{-24}$	yocto	y

**Lista de Constantes Físicas**

Nome	Símbolo	Valor	Unidade
Número $\pi$	$\pi$	3.14159265358979323846	
Número $e$	$e$	2.71828182845904523536	
Carga elementar (electrão)	$e$	$1.60217733 \times 10^{-19}$	C
Permitividade do vazio	$\epsilon_0$	$8.854187 \times 10^{-12}$	$\text{Fm}^{-1}$
Constante de Coulomb	$k_0 = 1/(4\pi\epsilon_0)$	$8.9876 \times 10^9$	$\text{Nm}^2\text{C}^{-2}$
Constante de Planck	$h$	$6.6260755 \times 10^{-34}$	Js
Constante de Boltzmann	$k_B = R/N_A$	$1.380658 \times 10^{-23}$	$\text{JK}^{-1}$

## Designação das abreviaturas utilizadas

Abreviatura	Designação
PPV	poli(para-fenileno vinileno)
2-CN-PPV	poli(2-ciano para-fenileno vinileno)
7-CN-PPV	poli(7-ciano para-fenileno vinileno)
8-CN-PPV	poli(8-ciano para-fenileno vinileno)
DMeO-PPV	poli(2,5-dimetoxi para-fenileno vinileno)
MEH-PPV	poli[2-metoxi-5-(2-etil hexoxi)-1,4-fenileno vinileno]
MDMO-PPV	poli(2-metoxi-5-(3,7-dimetiloctiloxi)-1,4-fenileno vinileno)
P3HT	poli(3-hexiltiofeno)
ITO	óxido de índio e estanho
PEDOT:PSS	poli(3,4-etilenodioxitiofeno)-poli(estirenosulfonato)
LiF	fluoreto de lítio
LEDs	díodos electroluminescentes
DPELs	díodos poliméricos emissores de luz
DOELs	díodos orgânicos emissores de luz
CFO	células fotovoltaica orgânicas
CFI	célula fotovoltaica inorgânica
EL	electroluminescência
HOMO	orbital molecular ocupada de maior energia
LUMO	orbital molecular não ocupada de menor energia
CNDO	<i>Complete Neglect of Differential Overlap</i>
SCLC	<i>Space-Charge Limited Current</i>
ILC	<i>Injection Limited Current</i>
C	símbolo químico do carbono
H	símbolo químico do hidrogénio
O	símbolo químico do oxigénio
AL	símbolo químico do alumínio
mon.	monómero
$x, y, z$	coordenadas cartesianas
$\epsilon_r$	permitividade eléctrica relativa
$d$	distância
$\vec{E}$	campo eléctrico externo ou aplicado
$E_{Ext.}$ ou $E$	intensidade do campo eléctrico externo ou aplicado
$E_{Int.}$	intensidade do campo eléctrico interno
$\vec{E}_{Local}$	campo eléctrico local
$E_{Local}$	intensidade do campo eléctrico local
$\vec{E}_q$	campo eléctrico criado por uma carga pontual
$\vec{E}_{Imag.}$	campo eléctrico criado pela carga imagem no eléctrodo resultante da sua polarização por uma carga pontual
$\vec{E}_{Repl.}$	campo eléctrico criado pela réplica da carga pontual situada numa das células vizinhas

## Designação das abreviaturas utilizadas (continuação)

Abreviatura	Designação
$\vec{E}_{Seg.}$ $\vec{E}_{h(e)}$	projectão do campo eléctrico local na direcção do eixo molecular do segmento conjugado intensidade mínima do campo eléctrico necessário para ocorrer mobilidade de carga intramolecular de uma lacuna (ou electrão)
$q$ $U$ $t$ $L$ $\Delta t$ $T$	carga eléctrica diferença de potencial aplicada entre os eléctrodos tempo espessura do filme polimérico intervalo de tempo temperatura absoluta
$\Delta$ $V_L$ $E_F$ $E_g$ $E_C$ $E_V$ $W$ $A$ $I$ $\bar{A}_{cátodo}$ $\bar{I}_{ânodo}$ $\Phi_m$ (ou $s$ ) $\mu$ $\mu_{Intra.}$ $\mu_{h(e)}$ $L_D$ $D$	altura da barreira de energia para a injeção ou salto de uma carga, ou para o salto de um excitão nível do vácuo energia de Fermi hiato de energia proibida estado de menor energia da banda de condução estado de maior energia da banda de valência largura da zona de depleção afinidade electrónica energia de ionização afinidade electrónica média do polímero junto ao cátodo energia de ionização média do polímero junto ao ânodo trabalho de extracção do metal (ou semiconductor) mobilidade dos portadores de carga electrónica mobilidade intramolecular de um electrão ou lacuna mobilidade intramolecular de uma lacuna (ou electrão) comprimento de difusão do excitão coeficiente de difusão do excitão
$w_{eléctrodo,j}$ $w_{0,inj}$ $w_{ij,hop}$ $w_{0,hop}$ $w_{ij,dip.-dip.}$ $w_{0,dip.-dip.}$ $f(r)$ $g(\Delta E)$ $h(\theta)$	frequência de injeção ou recolha de uma carga frequência máxima de injeção ou recolha de uma carga frequência de salto de uma carga entre segmentos conjugados frequência máxima de salto de uma carga entre segmentos conjugados frequência de salto de um excitão entre cromóforos devido à interacção dipolo-dipolo frequência máxima de salto de um excitão entre cromóforos devido à interacção dipolo-dipolo factor de ponderação devido ao efeito da distância entre duas posições na injeção e transporte de carga, ou na difusão de um excitão factor de ponderação devido ao efeito da altura da barreira de energia entre duas posições na injeção e transporte de carga, ou na difusão de um excitão factor de ponderação devido à orientação entre o campo eléctrico local e direcção de salto entre duas posições na injeção e transporte de carga

**Designação das abreviaturas utilizadas (continuação)**

<b>Abreviatura</b>	<b>Designação</b>
$p$	probabilidade de injeção e transporte de carga, ou de difusão de um excitação
$\eta$	eficiência de injeção de carga
$J$	densidade de corrente
$J_{Inj.}$	densidade de corrente de injeção
$J_{Ret.}$	densidade de corrente de retorno
$\rho$	densidade de carga
$R$	taxa de recombinação de portadores de carga

# Lista de Figuras

1.1	Relação entre a estrutura química do polímero e a zona do espectro visível onde ocorre emissão de luz. Figura adaptada da ref. [10] . . . . .	2
1.2	Arquitectura de um díodo emissor de luz constituído por uma única camada polimérica activa. . . . .	4
1.3	Diagrama, não exaustivo, dos principais processos físicos envolvidos no funcionamento de um díodo polimérico emissor de luz e factores que influenciam a sua eficiência. Diagrama adaptado da ref. [28], tendo em conta as ref. [9, 12, 15, 16, 29, 30] . . . . .	6
1.4	Arquitectura de uma célula fotovoltaica orgânica (CFO) constituída uma uma mistura dois materiais, um dos quais é polimérico, que formam uma interface dispersa no interior da camada activa. . . . .	8
1.5	Representação esquemática do funcionamento de uma célula fotovoltaica constituída por dois materiais orgânicos. O material doador de electrões encontra-se a azul (Domínio 2) e o aceitador a vermelho (Domínio 1). . . . .	10
1.6	Diagrama, não exaustivo, dos principais processos físicos envolvidos no funcionamento de uma célula fotovoltaica orgânica e dos factores que influenciam a sua eficiência. Diagrama adaptado da ref. [60] . . . . .	11
2.1	Esquema de uma possível estrutura de um filme polimérico à nanoescala onde as linhas a contínuo representam as longas cadeias poliméricas. As zonas rodeadas por linhas a tracejado representam zonas do filme polimérico onde o grau de orientação das cadeias é elevado. Figura adaptada da ref. [75] . . . . .	16
2.2	Representação esquemática das conformações das cadeias poliméricas à escala nanométrica. Os vértices indicam casos limites. A – Amorfo; B- Empacotamento de uma cadeia; C – Alinhamento dos segmentos das cadeias vizinhas; D – Indica uma situação intermédia dos casos limites. Figura adaptada da ref. [78] . . . . .	17

- 2.3 Células unitárias das redes poliméricas com morfologia paralela, perpendicular e aleatória relativamente à superfície dos eléctrodos, vistas na direcção perpendicular (a) e paralela (b) à superfície dos eléctrodos. . . . . 22
- 2.4 Replicação da célula unitária no espaço. Apenas estão representados os primeiros vizinhos, o que dá origem a oito réplicas da célula unitária em torno desta (indicada a sombreado). . . . . 23
- 2.5 Estrutura electrónica de um semiconductor polimérico com a representação das barreiras de energia potencial entre cadeias vizinhas, tendo em conta a estrutura electrónica de cada cadeia polimérica e a interacção entre cadeias (a) e a estrutura electrónica do filme polimérico (b). *LUMO* representa a orbital molecular não ocupada de mais baixa energia, *HOMO* representa a orbital molecular ocupada de mais alta energia,  $E_F$  é o nível de Fermi,  $A$  é a afinidade electrónica,  $I$  é a energia de ionização,  $\phi$  é o trabalho de extracção,  $E_g$  é o hiato de energia entre a HOMO e a LUMO e  $V_L$  é o nível de vácuo. Figura adaptada da ref. [31] . . . . . 25
- 2.6 Formação da barreira de energia numa interface entre o eléctrodo e o semiconductor inorgânico intrínseco, para o caso de um contacto perfeito e sem quaisquer defeitos quando: (a) ambos os materiais estão separados no vácuo; (b) os dois materiais são postos em contacto (b). quando os dois materiais são postos em contacto.  $V_L$  representa a posição do nível de vácuo. Diagramas adaptados da ref. [99]. . . . . 26
- 2.7 Diagrama da variação da barreira de energia estabelecida entre o metal e o semiconductor devido aos efeitos da carga imagem e da diferença de potencial aplicada entre os eléctrodos.  $\Delta_e$  representa a altura barreira de energia estabelecida entre os dois materiais, a linha a tracejado representa a variação da energia potencial eléctrica devido à carga imagem, a linha contínua fina representa a variação da energia potencial eléctrica devido à diferença de potencial aplicada entre os eléctrodos e a linha a contínua a negrito representa a variação da energia potencial eléctrica dentro do semiconductor.  $\Delta_{red.}$  representa a redução na altura da barreira de energia para a injeção de carga devido ao efeito conjunto da carga imagem e da diferença de potencial aplicada entre os eléctrodos. . . . . 29

2.8	Diagrama esquemático bidimensional da posição de uma carga na rede polimérica (célula central), das posições das réplicas dessa carga nas redes vizinhas vista na direcção paralela à superfície dos eléctrodos (células do topo e base relativamente à célula central), bem como da localização das cargas imagem resultantes da polarização dos eléctrodos (células do lado direito e esquerdo relativamente à célula central).	33
2.9	projecção do campo eléctrico local na direcção do eixo molecular do segmento polimérico $\vec{E}_{Seg.}$ . $\theta$ representa o ângulo entre o eixo molecular do segmento conjugado e a direcção do campo eléctrico local. . . . .	39
2.10	Variação da carga atómica de Mulliken nos átomos de carbono de uma cadeia de PPV com 16 monómeros relativamente ao estado fundamental, induzida pela formação de um excitão do tipo singuleto. A figura foi adaptada da ref. [130]. A linha a tracejado assim como as linhas que unem os símbolos que representam as cargas apenas servem como guia.	44
2.11	Interacção dipolo-dipolo entre o doador e o aceitador. . . . .	45
2.12	Diagrama das possíveis orientações relativas entre os eixos moleculares dos crómoforos doador (D) e aceitador (A) no plano, assim como os valores possíveis que o factor orientacional pode tomar. Figura adaptada da ref. [159] . . . . .	46
2.13	Organograma dos diversos processos físicos considerados no algoritmo para a simulação do funcionamento de díodos poliméricos e implementado no código Diodo. . . . .	53
2.14	Organograma dos diversos processos físicos considerados no algoritmo para a simulação da difusão de excitões em sistemas poliméricos e implementado no código PHOTO. . . . .	54
3.1	Estrutura química dos sistemas poliméricos considerados neste trabalho: (a) poli(para-fenileno vinileno) (PPV); (b) poli(2,5-dimetoxi-para-fenileno vinileno) (DMeO-PPV); (c) poli(2-ciano-para-fenileno vinileno) (2-CN-PPV); (d) poli(7-ciano-para-fenileno vinileno) (7-CN-PPV); (e) poli(8-ciano-para-fenileno vinileno) (8-CN-PPV). . . . .	59

- 3.2 Barreiras de energia que uma lacuna (figura da esquerda) ou um electrão (figura da direita) tem de transpor para saltar entre um segmento conjugado com 7 monómeros e outro com comprimento diferente para PPV (quadrados), 2-CN-PPV (triângulos), 7-CN-PPV (estrelas), 8-CN-PPV (círculos) e DMeO-PPV (losangos). A linha a tracejado serve para assinalar o valor de barreira nulo e as linhas contínuas que unem os símbolos servem apenas como guia. . . . . 60
- 3.3 Distribuição espacial da injeção de electrões e lacunas (em percentagem) em duas redes poliméricas de PPV, com morfologia paralela, devido à aplicação de um campo eléctrico externo com a intensidade de 0.75 MV/cm. . . . . 63
- 3.4 Distribuição espacial da injeção de electrões (em percentagem) em duas redes poliméricas de PPV com morfologia aleatória e perpendicular, devido à aplicação de um campo eléctrico externo com a intensidade de 0.75 MV/cm. . . . . 65
- 3.5 Eficiência de injeção de electrões (círculos) e lacunas (quadrados) em redes poliméricas de PPV com morfologia paralela, aleatória e perpendicular em função da intensidade do campo eléctrico aplicado. . . . . 66
- 3.6 Variação temporal da densidade de corrente no transporte de electrões ( $J_e$ ) em díodos poliméricos de PPV onde a orientação dos seus segmentos conjugados relativamente à superfície dos eléctrodos é paralela, perpendicular e aleatória e a intensidade do campo eléctrico aplicado é de 0.35 MV/cm (linha a pontado), 0.50 MV/cm (linha a tracejado) e 0.75 MV/cm (linha a contínuo). . . . . 68
- 3.7 Variação temporal da densidade de electrões ( $\rho_e$ ) em díodos poliméricos de PPV unipolares onde a orientação dos segmentos conjugados é paralela, perpendicular e aleatória à superfície dos eléctrodos a intensidade do campo eléctrico aplicado é de 0.35 MV/cm (linha a pontado), 0.50 MV/cm (linha a tracejado) e 0.75 MV/cm (linha a contínuo). . . . . 70
- 3.8 Densidade de corrente de lacunas (quadrados) e de electrões (círculos) obtida nas simulações do funcionamento de díodos poliméricos com morfologias paralela, perpendicular e aleatória em função da intensidade do campo eléctrico aplicado, após ser atingido o estado estacionário. As linhas servem apenas de guia. . . . . 71



- 3.9 Variação da densidade de lacunas (quadrados) e de electrões (círculos) com a intensidade do campo eléctrico aplicado obtida nas simulações do funcionamento de díodos poliméricos com morfologias paralela, perpendicular e aleatória. As linhas apenas servem de guia. . . . . 72
- 3.10 Percentagem de lacunas (rectângulos a tracejado) e electrões (rectângulos a branco) distribuídos ao longo da direcção perpendicular à superfície dos eléctrodos (eixo do modelo), e variação do campo eléctrico interno ( $E_{Int.}$ ) quando num díodo polimérico de PPV ocorre apenas transporte de lacunas (linha continua) ou electrões (linha a tracejado), para uma intensidade de campo eléctrico aplicado de 0.75 MV/cm e para as morfologias da rede polimérica paralela, perpendicular e aleatória. . . . . 73
- 3.11 Percentagem de lacunas (rectângulos a tracejado) e electrões (rectângulos a branco) acumulados/retidos nos segmentos conjugados de PPV em função do seu comprimento (medido em número de monómeros) e para as morfologias paralela, perpendicular e aleatória das redes poliméricas em estudo. Os resultados apresentados foram obtidos para a injeção e transporte de carga unipolar para uma intensidade de campo eléctrico aplicado de 0.75 MV/cm. . . . . 75
- 3.12 Efeito do campo eléctrico aplicado na eficiência de injeção de lacunas (a) e electrões (b) em díodos poliméricos de PPV (quadrados), 2-CN-PPV (triângulos), 7-CN-PPV (estrelas), 8-CN-PPV (círculos) e DMeO-PPV (losangos) com contactos óhmicos e cujos segmentos conjugados estão orientados paralelamente à superfície dos eléctrodos. As linhas que unem os símbolos servem apenas como guia. . . . . 76
- 3.13 Densidade de corrente ( $J$ ) de lacunas (a) e de electrões (b) obtida no funcionamento de díodos poliméricos de PPV (quadrados), 2-CN-PPV (triângulos), 7-CN-PPV (estrelas), 8-CN-PPV (círculos) e DMeO-PPV (losangos) quando o campo eléctrico aplicado varia entre 0.35 MV/cm e 0.75 MV/cm. As linhas a tracejado servem apenas como guia. . . . . 77
- 3.14 Efeito do campo eléctrico aplicado na densidade média de electrões (a) e de lacunas (b) armazenada no funcionamento de díodos poliméricos de PPV (quadrados), 2-CN-PPV (triângulos), 7-CN-PPV (estrelas), 8-CN-PPV (círculos) e DMeO-PPV (losangos), em regime estacionário, quando a morfologia da rede polimérica é paralela. As linhas que unem os símbolos servem apenas como guia. . . . . 78

- 3.15 Percentagem de lacunas (rectângulos a tracejado) e electrões (rectângulos a branco) distribuídos ao longo da direcção perpendicular à superfície dos eléctrodos (eixo do modelo) e variação do campo eléctrico interno quando ocorre apenas transporte de lacunas (linha continua) e electrões (linha a tracejado), em díodos de PPV e de derivados de PPV considerados neste trabalho, para um campo eléctrico externo de 0.75 MV/cm (linha a pontado) e uma morfologia da rede polimérica paralela. 80
- 3.16 Efeito do campo eléctrico aplicado nas mobilidade de electrões e de lacunas, calculadas por aplicação da Eq. 2.20 aos resultados obtidos na simulação da injeção e transporte de carga unipolar num díodo polimérico de PPV com morfologia paralela. . . . . 82
- 4.1 Variação da densidade de corrente ( $J$ ) com o aumento do campo eléctrico externo ( $E$ ) para um díodo polimérico emissor de luz de PPV com morfologia paralela. A linha contínua serve apenas como guia. . . . . 88
- 4.2 Variação da densidade de carga ( $\rho$ ) (quadrados a cheio) e da taxa de recombinação ( $R$ ) (círculos a vazio) com o aumento da intensidade do campo eléctrico externo ( $E$ ) para um díodo polimérico emissor de luz de PPV com morfologia paralela. A linha contínua serve apenas como guia. . . . . 89
- 4.3 Distribuição de electrões (rectângulos a branco), e de lacunas (rectângulos a tracejado) num DPEL de PPV com morfologia paralela e campo eléctrico interno ( $E_{Int.}$ ) ao longo do eixo perpendicular à superfície dos eléctrodos (eixo do modelo) para valores da intensidade do campo eléctrico aplicado iguais a 0.35 MV/cm, 0.50 MV/cm e 0.75 MV/cm (representado pela linha a tracejado). . . . . 90
- 4.4 Variação da fracção de carga sujeita a recombinação ao longo do eixo perpendicular à superfície dos eléctrodos (eixo do modelo) num díodo polimérico emissor de luz de PPV com morfologia paralela e para um campo eléctrico aplicado com intensidade igual a 0.35 MV/cm (barras a branco), 0.50 MV/cm (barras com preenchimento a tracejado espaçado) e 0.75 MV/cm (barras com preenchimento a tracejado denso). . . . . 91
- 4.5 Percentagem de electrões (barras a branco), lacunas (barras a tracejado) e recombinação de carga (quadrados) dentro da rede polimérica por comprimento de segmento conjugado e para a intensidade do campo eléctrico aplicado igual a 0.35 MV/cm, 0.50 MV/cm e 0.75 MV/cm. As linhas que unem os quadrados servem apenas de guia. . . . . 93

- 4.6 Variação da densidade de corrente ( $J$ ) com o aumento do campo eléctrico externo ( $E_{Ext.}$ ) para um díodo polimérico emissor de luz de PPV com morfologia aleatória (quadrados) e perpendicular (círculos). As linhas que unem os pontos apenas servem de guia. . . . . 94
- 4.7 Variação da densidade de carga ( $\rho$ ) (símbolos preenchidos) e da taxa de recombinação ( $R$ ) (símbolos a vazio) com o aumento do campo eléctrico externo ( $E_{Ext.}$ ) para um díodo polimérico emissor de luz de PPV com morfologia aleatória (quadrados) e perpendicular (círculos). As linhas que unem os símbolos servem apenas de guia. . . . . 95
- 4.8 Distribuição de electrões (rectângulos a branco), e de lacunas (rectângulos a tracejado) e campo eléctrico interno ( $E_{Int.}$ ) (linha contínua) ao longo do eixo perpendicular aos eléctrodos (eixo do modelo) para valores da intensidade do campo eléctrico externo iguais a 0.35 MV/cm, 0.50 MV/cm e 0.75 MV/cm (representado pela linha a tracejado), e para redes poliméricas de PPV com morfologia aleatória (a) e perpendicular (b). . . . . 96
- 4.9 Variação da percentagem de carga sujeita a recombinação ao longo do eixo perpendicular à superfície dos eléctrodos (eixo do modelo) num díodo polimérico emissor de luz de PPV com morfologia aleatória (a) e perpendicular (b) e para um campo eléctrico aplicado com intensidades igual a 0.35 MV/cm (barras a branco), 0.50 MV/cm (barras com preenchimento a tracejado espaçado) e 0.75 MV/cm (barras com preenchimento a tracejado denso). . . . . 97
- 4.10 Variação da densidade de corrente ( $J$ ) em função do campo eléctrico aplicado calculado para o funcionamento de díodos poliméricos emissores de luz, com morfologia paralela, quando a camada activa é composta por PPV (quadrados), 2-CN-PPV (triângulos), 7-CN-PPV (estrelas), 8-CN-PPV (círculos) e DMeO-PPV (losangos). As linhas servem apenas como guia. . . . . 99
- 4.11 Variação da taxa de recombinação ( $R$ ) em função da intensidade do campo eléctrico aplicado  $E$  obtida para o funcionamento de díodos poliméricos emissores de luz, com morfologia paralela, quando a camada activa é composta por PPV (quadrados), 2-CN-PPV (triângulos), 7-CN-PPV (estrelas), 8-CN-PPV (círculos) e DMeO-PPV (losangos). . . . . 100

- 4.12 Efeito da intensidade do campo eléctrico aplicado na densidade de carga ( $\rho$ ) armazenada dentro de um díodo polimérico de emissor de luz em regime estacionário quando a camada activa é constituída por PPV (quadrados), 2-CN-PPV (triângulos), 7-CN-PPV (estrelas), 8-CN-PPV (círculos) e DMeO-PPV (losangos) e quando a orientação dos segmentos conjugados da rede polimérica é paralela à superfície dos eléctrodos. As linhas servem apenas como guia. . . . . 101
- 4.13 Percentagem de lacunas (rectângulos preenchidos) e electrões (rectângulos vazios) distribuidos ao longo do eixo do modelo assim como o campo eléctrico interno ( $E_{Int.}$ ) em redes poliméricas de PPV, 7-CN-PPV e 8-CN-PPV com morfologia paralela e para um campo eléctrico externo de 0.75 MV/cm (linha a tracejado). . . . . 102
- 4.14 Distribuição da fracção de carga sujeita a recombinação ao longo do eixo perpendicular à superfície dos eléctrodos (eixo do modelo) para o PPV (quadrados), 2-CN-PPV (triângulos), 7-CN-PPV (estrelas), 8-CN-PPV (círculos) e DMeO-PPV (losangos) e para uma intensidade do campo eléctrico aplicado de 0.75 MV/cm e uma rede polimérica com morfologia paralela. As linhas que unem os símbolos apenas servem como guia. . . . . 103
- 4.15 Distribuição do número de monómeros de 7-CN-PPV (quadrados) e de PPV (círculos) dentro da rede polimérica ao longo do eixo perpendicular à superfície dos eléctrodos (eixo do modelo) numa estrutura em dupla camada com uma interface bem definida (a) e um gradiente de distribuição de monómeros de ambos os polímeros (interface mal definida) (b). A linha a tracejado em (b) representa a soma do número de monómeros dos dois polímeros. . . . . 105
- 4.16 Esquema conceptual da barreira de energia existente entre o 7-CN-PPV (CTE- Camada transportadora de electrões) e o PPV (CTL - camada transportadora de lacunas) para o transporte de electrões e lacunas, tendo em conta o valor médio da afinidade electrónica ( $\bar{A}$ ) e da energia de ionização ( $\bar{I}$ ) dos dois semicondutores, medidos relativamente ao nível do vácuo e calculados com base na distribuição estatística do comprimento dos segmentos conjugados desses polímeros na rede polimérica. . . . . 106

- 4.17 Variação da densidade de corrente ( $J$ ), taxa de recombinação de carga ( $R$ ) e densidade de carga ( $\rho$ ) com o campo eléctrico externo aplicado ( $E$ ) no funcionamento de um díodo polimérico emissor de luz constituído por uma única camada de PPV (quadrados) ou 7-CN-PPV (estrelas) e por uma dupla camada de 7-CN-PPV/PPV (círculos). As linhas servem apenas como guia. . . . . 107
- 4.18 Distribuição de electrões (rectângulos a branco) e lacunas (rectângulos a tracejado) ao longo do eixo perpendicular à superfície dos eléctrodos (eixo do modelo) num díodo polimérico emissor de luz constituído por PPV, 7-CN-PPV e 7-CN-PPV/PPV e para um campo eléctrico externo aplicado com uma intensidade de 0.75 MV/cm, após se ter atingido o regime estacionário. . . . . 109
- 4.19 Distribuição da percentagem de carga sujeita a recombinação ao longo do eixo perpendicular à superfície dos eléctrodos (eixo do modelo) numa rede polimérica de PPV (barras a branco), 7-CN-PPV (barras com preenchimento a tracejado espaçado) e 7-CN-PPV/PPV (barras com preenchimento a tracejado denso), para uma intensidade do campo eléctrico aplicado igual a 0.75 MV/cm. . . . . 110
- 4.20 Variação da densidade de corrente ( $J$ ), taxa de recombinação de carga ( $R$ ) e densidade de carga ( $\rho$ ) com a intensidade do campo eléctrico externo aplicado num díodo polimérico emissor de luz constituído por uma dupla camada de 7-CN-PPV/PPV com interface bem definida (círculos) e mal definida (triângulos). As linhas a tracejado servem apenas como guia. . . . . 111
- 4.21 Distribuição de electrões (rectângulos a branco) e lacunas (rectângulos a tracejado) ao longo do eixo perpendicular à superfície dos eléctrodos (eixo do modelo) num díodo polimérico emissor de luz constituído por uma dupla camada de 7-CN-PPV/PPV com interface polímero/polímero bem definida (a) e mal definida (b), para as intensidade do campo eléctrico aplicado iguais a 0.35 MV/cm, 0.50 MV/cm e 0.75 MV/cm, e após se ter atingido o regime estacionário. . . . . 113

- 4.22 Distribuição da percentagem de carga sujeita a recombinação ao longo do eixo perpendicular à superfície dos eléctrodos (eixo do modelo) para um díodo polimérico emissor de luz de 7-CN-PPV/PPV com uma interface polímero/polímero bem definida (rectângulos a tracejado) e mal definida (rectângulos a branco), para valores da intensidade do campo eléctrico externo iguais a 0.35 MV/cm, 0.50 MV/cm e 0.75 MV/cm. . . 114
- 5.1 Trajectória do excitão dentro do material polimérico na presença (linha continua) e ausência (linha tracejada) da camada de fulereno.  $L_D$  representa o comprimento de difusão do excitão (distância mínima entre as posições de criação e decaimento do excitão) no interior do material polimérico na ausência da camada de fulereno. . . . . 119
- 5.2 Distribuição dos excitões criados dentro da rede polimérica ao longo da direcção perpendicular aos eléctrodos (Eixo do modelo). A linha a tracejado serve apenas como guia. . . . . 121
- 5.3 Decaimento normalizado dos excitões resolvido no tempo em escala logarítmica. A linha a tracejado representa o ajuste monoexponencial do decaimento. . . . . 122
- 5.4 Distribuição dos excitões formados (cruz) dentro de redes poliméricas de PPV, por fotoexcitação dos segmentos com pequeno comprimento de conjugação, em função do comprimento dos segmentos conjugados (medido em número de monómeros) e de excitões que decaíram nesses segmentos, para redes com orientações dos segmentos conjugados paralela (quadrados), perpendicular (triângulos) e aleatória (estrela) relativamente à superfície dos eléctrodos. . . . . 125
- 5.5 Distribuição dos excitões formados (cruz) dentro das redes poliméricas de PPV, por fotoexcitação uniforme dos segmentos conjugados, e dos excitões que decaíram em função do comprimento dos segmentos conjugados (medido em número de monómeros), e para redes com orientações dos segmentos conjugados paralela (quadrados), perpendicular (triângulos) e aleatória (estrela) relativamente à superfície dos eléctrodos. 127

- 5.6 Componentes normalizadas de difusão dos excitões nas direcções paralela (círculos) e perpendicular (quadrados) à superfície dos eléctrodos e para a situação em que os excitões são formados nos segmentos com baixo comprimento de conjugação (símbolos preenchidos) e em segmentos obedecendo à sua distribuição estatística de comprimentos conjugação (símbolos a vazios), para as morfologias paralela, perpendicular e aleatória. . . . . 129
- 5.7 Altura da barreira de energia que um excitão tem de ultrapassar quando salta entre um segmento conjugado com 7 monómeros para outro com comprimento de conjugação diferente para PPV (quadrados), 2-CN-PPV (triângulos), 7-CN-PPV (estrelas), 8-CN-PPV (círculos) e DMeO-PPV (losangos): a) Compara a altura das barreiras de energia para PPV e respectivos derivados enquanto em b) não é representada a altura das barreiras de energia para o 8-CN-PPV. A linha a pontilhado apenas marca o valor nulo da barreira de energia e as linhas a tracejado que unem os símbolos servem apenas como guia. . . . . 131
- 5.8 Distribuição dos excitões formados (cruzes) dentro da rede polimérica por fotoexcitação uniforme dos segmentos conjugados com baixo comprimento de conjugação, e dos excitões que decaíram em função do comprimento dos segmentos conjugados em redes poliméricas de PPV (quadrados), 2-CN-PPV (triângulos), 7-CN-PPV (estrelas), 8-CN-PPV (círculos) e DMeO-PPV (losangos). . . . . 133
- 5.9 Distribuição dos excitões formados (cruzes) dentro da rede polimérica por fotoexcitação uniforme dos segmentos conjugados com uma distribuição gaussiana de comprimento com o valor médio de 7 monómeros, e dos excitões que decaíram em função do comprimento dos segmentos conjugados em redes poliméricas de PPV (quadrados), 2-CN-PPV (triângulos), 7-CN-PPV (estrelas), 8-CN-PPV (círculos) e DMeO-PPV (losangos). . . . . 135
- 5.10 Componentes normalizadas da direcção de difusão dos excitões nas direcções paralela (círculos) e perpendicular (quadrados) à superfície dos eléctrodos e para a situação em que os excitões são formados nos segmentos com pequeno comprimento de conjugação (símbolos preenchidos) e em segmentos obedecendo à sua distribuição estatística de comprimentos conjugação (símbolos a vazios), para o PPV e alguns dos seus derivados. . . . . 138





# Lista de Tabelas

2.1	Propriedades moleculares consideradas na construção das redes poliméricas do Modelo Mesoscópico de funcionamento de dispositivos electrónicos e optoelectrónicos, obtidas por intermédio de cálculos atomísticos [89,93]. . . . .	21
3.1	Mobilidade intramolecular de lacunas ( $\mu_h$ ) e electrões ( $\mu_e$ ) e intensidade mínima do campo eléctrico na direcção do eixo molecular para ocorrer o transporte intramolecular de lacunas ( $E_h$ ) e electrões ( $E_e$ ) em segmentos conjugados de PPV e respectivos derivados considerados neste trabalho. Estes resultados foram cedidos Ramos e Correia, e obtidos por intermédio de cálculos atomísticos [89,129]. . . . .	61
3.2	Condições de simulação do funcionamento de um díodo polimérico unipolar. . . . .	61
3.3	Percentagem de carga (electrões e lacunas) injectada nos segmentos conjugados com diferentes comprimentos, medido em número de monómeros, de duas redes poliméricas de PPV, com morfologia paralela, e para um campo eléctrico externo com a intensidade de 0.75 MV/cm. . .	64
3.4	Percentagem de electrões injectados nos segmentos conjugados com diferentes comprimentos, medido em número de monómeros, de duas redes poliméricas de PPV, com morfologia aleatória e perpendicular, e para um campo eléctrico externo com a intensidade de 0.75 MV/cm. . .	64
4.1	Condições de simulação de um díodo polimérico emissor de luz. . . . .	87
5.1	Comprimento de difusão ( $L_D$ ) e coeficiente de difusão ( $D$ ) dos excitações singuleto obtidos para filmes poliméricos de PPV onde os segmentos conjugados possuem uma orientação paralela, perpendicular e aleatória relativamente à superfície dos eléctrodos, após a formação de um pulso de excitações em segmentos com pequeno comprimento de conjugação. .	124

- 5.2 Comprimento de difusão ( $L_D$ ) e do coeficiente de difusão ( $D$ ) dos excitações singuleto obtidos para redes poliméricas de PPV onde os segmentos conjugados possuem uma orientação paralela, perpendicular e aleatória relativamente à superfície dos eléctrodos e a formação dos excitações respeita a distribuição estatística dos comprimentos de conjugação dos segmentos nessas redes. . . . . 126
- 5.3 Comprimento de difusão ( $L_D$ ) e do coeficiente de difusão ( $D$ ) dos excitações singuleto obtidos para o PPV e os derivados apresentados na Fig. 3.1, após a formação dos excitações em segmentos com baixo comprimento de conjugação. . . . . 132
- 5.4 Comprimento de difusão ( $L_D$ ) e do coeficiente de difusão ( $D$ ) dos excitações singuleto obtidos para o PPV e respectivos derivados após a criação de um pulso de excitações por fotoexcitação uniforme dos segmentos conjugados existentes na rede polimérica tendo em conta a sua distribuição estatística de comprimentos. . . . . 136

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 O Interesse na Utilização de Materiais Poliméricos

#### Semicondutores

Durante muitos anos os polímeros foram conhecidos por serem isoladores (isto é, apresentarem uma condutibilidade eléctrica muito baixa) devido às suas propriedades electrónicas, até que em 1977 foi descoberto, acidentalmente, que a utilização de um excesso de catalisador resultava num polímero com elevada condutibilidade eléctrica após dopagem com iodo [1]. Isto perspectivou o surgimento de um novo tipo de polímeros com elevado potencial no campo da electrónica. No entanto, só em 1990 o grupo de investigação liderado por Richard Friend da Universidade de Cambrige [2], em Inglaterra, materializou a primeira aplicação neste campo utilizando um material polimérico semiconductor, neste caso o poli(para-fenileno vinileno) (PPV), na construção de um díodo polimérico emissor de luz.

Apesar do fenómeno de electroluminescência em materiais orgânicos ser conhecido desde meados da década de 60 do século passado, tendo sido observado por Helfrich e Schneider [3] num dispositivo onde a camada activa era constituída por cristais de antraceno e baseado nos trabalhos anteriores realizados por Pope *et. al.* [4–7], o primeiro díodo orgânico emissor de luz a funcionar com a aplicação de uma diferença de potencial baixa foi só construído em 1987 por Tang e VanSlyke [8], onde a camada activa era constituída por uma heteroestrutura de materiais moleculares depositados por evaporação. No entanto, o interesse despertado pelos semicondutores poliméricos em detrimento dos seus congéneres moleculares deve-se, entre outros factores, ao facto destes materiais poderem ser processados em solução [9], o que facilita a sua manipulação, além da tecnologia utilizada no seu processamento ser bem conhecida.

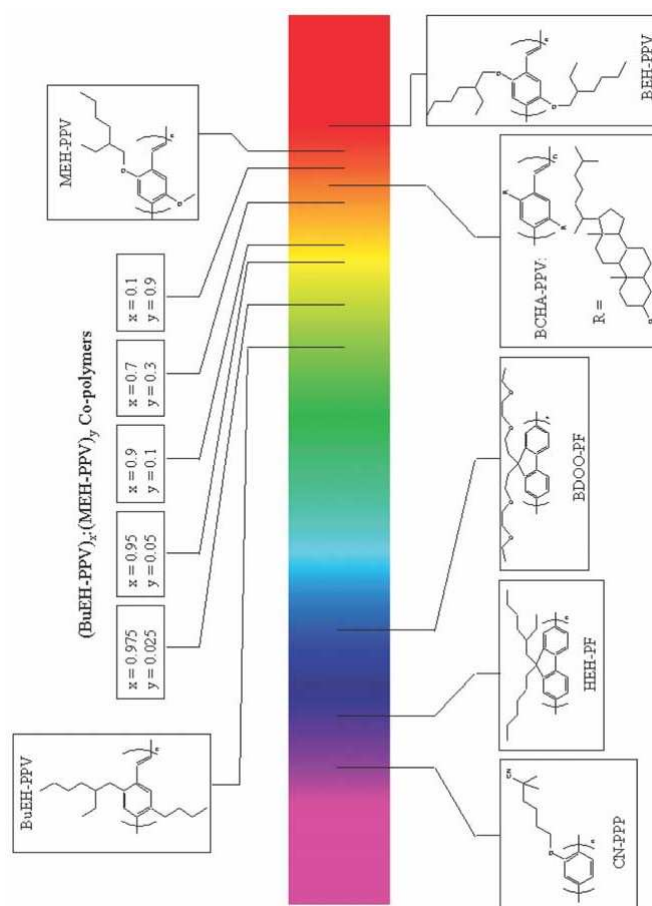


Figura 1.1: Relação entre a estrutura química do polímero e a zona do espectro visível onde ocorre emissão de luz. Figura adaptada da ref. [10]

Além do mais, polímeros semicondutores são emissores de luz intrínsecos sem necessidade de dopagem e, pela sua manipulação química, é possível obter uma grande variedade de polímeros a emitir nos mais variados comprimentos de onda do espectro visível (ver Fig. 1.1) com elevada eficiência de emissão [11]. Os dispositivos que têm por base estes polímeros apresentam um baixo consumo de energia, baixo peso, elevada flexibilidade, rápida resposta à diferença de potencial aplicada e a possibilidade de utilizarem filmes poliméricos activos com espessuras de aproximadamente 100 nm [12].

No caso dos díodos orgânicos emissores de luz (DOELs), e de acordo com a análise industrial da *iSuppli/Stanford Resources*, o mercado global associado a esta tecnologia aumentou de 112 milhões de dólares americanos, em 2003, para perto de 2,3 mil milhões dólares americanos, em 2008, tendo sido comercializado 17,3 milhões de dispositivos baseados em DOEL em 2003, sendo esperado que alcance um valor de 366 milhões em 2010 [13]. No caso das células fotovoltaicas orgânicas (CFO), um estudo

publicado [14] estimou que o mercado dos filmes finos para estas células valerá cerca de 2,3 mil milhões de dólares americanos em 2011, graças ao facto do custo associado à sua produção ser relativamente baixo.

## 1.2 Dispositivos Electrónicos e Optoelectrónicos Orgânicos

Assim, o que é que impede a invasão do mercado por dispositivos electrónicos poliméricos? Uma das principais razões prende-se essencialmente com a estabilidade destes dispositivos ao longo do tempo, onde se verifica uma redução da sua eficiência e, como tal, do seu tempo de vida. São vários os mecanismos associados à sua degradação e estão relacionados com as condições de fabrico e encapsulamento (de forma a serem isolados do meio exterior), como o aparecimento de *dark-spots*, ou com factores intrínsecos ao semicondutor polimérico, como a alteração da sua morfologia com a variação da temperatura. Uma descrição mais pormenorizada das limitações na eficiência deste tipo de dispositivos pode ser encontrada nas referências [15–18].

Mesmo na ausência de factores externos que levam à limitação do tempo de vida deste tipo de dispositivos, a sua eficiência está limitada pelos factores que influenciam os processos físicos que regem o seu funcionamento, bem como pelos factores intrínsecos associados ao próprio semicondutor polimérico. É neste contexto que se insere o presente trabalho, onde apresentamos um estudo de alguns factores que afectam os processos físicos que estão na base do funcionamento deste tipo de dispositivos, nomeadamente a morfologia do semicondutor polimérico e as suas propriedades moleculares, e que irá permitir sugerir novas formas para aumentar a sua eficiência. Mas quais são os processos físicos que regem o funcionamento de dispositivos do tipo díodos poliméricos ou células fotovoltaicas orgânicas, com uma componente polimérica, e o que limita a sua eficiência?

### 1.2.1 Funcionamento dos Díodos Poliméricos Emissores de Luz

O primeiro díodo polimérico emissor de luz (DPEL) [2] apresentava uma arquitectura simples, onde uma camada de poli(para-fenileno vinileno) (PPV) era depositada em solução sobre um eléctrodo de óxido de índio e estanho (ITO), utilizando a técnica de *spin-coating*, e, após a evaporação do solvente, era depositado o segundo eléctrodo por

evaporação térmica de um metal com baixo trabalho de extracção. O funcionamento deste dispositivo ocorria quando uma diferença de potencial suficientemente elevada era aplicada entre os dois eléctrodos, levando à injeção de cargas de sinal oposto na camada polimérica que, após o seu transporte, recombinavam-se originando a emissão de fótons. Embora o funcionamento deste tipo de dispositivos pareça simples, são muitos os processos físicos envolvidos no seu funcionamento e factores que afectam a sua eficiência.

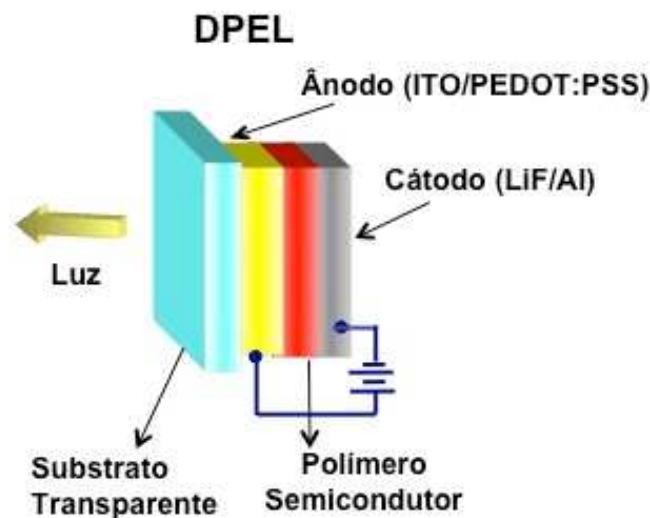


Figura 1.2: Arquitectura de um díodo emissor de luz constituído por uma única camada polimérica activa.

Na Fig. 1.2 é apresentado um esquema de um DPEL com uma camada activa constituída por um polímero semicondutor. Neste dispositivo o ITO funciona como ânodo dado que possui um elevado trabalho de extracção ( $\phi$ ) e, como tal, leva à formação de uma barreira de energia potencial na interface com a camada polimérica suficientemente pequena que facilita a remoção de electrões do semicondutor polimérico ou, por outras palavras, a injeção de lacunas no material polimérico. Além do mais, o ITO é um eléctrodo transparente, na zona do visível do espectro electromagnético, permitindo que a luz gerada dentro do dispositivo o atravessasse facilmente [12]. Contudo, a instabilidade do ITO ao longo do tempo [19], nomeadamente o facto de apresentar um trabalho de extracção que se altera com o tempo, além de dopar o polímero e apresentar uma superfície irregular, acaba por limitar o tempo de vida do dispositivo.

A utilização de uma camada de poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(estireno sulfonado) (PEDOT:PSS) entre o ITO e o polímero semicondutor, além de eliminar o problema da superfície irregular do ITO, minimiza a barreira de energia para a injeção de lacunas e bloqueia o transporte de electrões até ao ITO, funcionando por isso como

uma camada transportadora de lacunas e como uma forma de ajuste da zona de recombinação de carga. Apesar destas vantagens, estudos mais recentes apontam que pode ocorrer a difusão de oxigénio e índio do ITO para a camada polimérica activa através do PEDOT:PSS, reagindo com esta [19,20]. Por outro lado, a elevada condutibilidade eléctrica do PEDOT:PSS deve-se à dopagem do PEDOT com um ácido forte, o PSS, que acaba por reagir quimicamente com o polímero semiconductor. Friend *et. al.* [21] demonstraram que o PEDOT:PSS, apesar de não ser um eléctrodo metálico, provoca a extinção dos excitões criados junto à interface com o semiconductor polimérico através de um mecanismo ainda desconhecido. O resultado é não só uma limitação na injeção de lacunas, como uma diminuição na emissão de fotões, o que reduz a eficiência do dispositivo.

A injeção de electrões na camada polimérica activa proveniente do cátodo ocorre a partir de um metal com baixo trabalho de extracção (por exemplo: cálcio, magnésio, alumínio, etc). Contudo, a deposição destes metais por evaporação leva à ocorrência de reacções químicas e à migração dos iões formados na camada activa polimérica, o que acaba por reduzir o tempo de vida útil do dispositivo [22]. A utilização de uma camada fina de fluoreto de lítio (LiF) entre a camada de alumínio (Al) e o polímero semiconductor acaba por dar mais estabilidade ao dispositivo [19,20], não sendo contudo muito claro o papel que o LiF desempenha no funcionamento do dispositivo [23].

Torna-se assim claro que em dispositivos electrónicos orgânicos, como díodos poliméricos emissores de luz, o seu desempenho depende da natureza da interface estabelecida entre o eléctrodo e o semiconductor polimérico, não existindo um critério universal para a construção desta, pois o alinhamento dos níveis de energia entre os dois materiais depende de inúmeros factores. Além da alteração do trabalho de extracção dos eléctrodos por exposição ao oxigénio atmosférico, podem também ocorrer alterações no polímero, como a presença de defeitos químicos durante a sua síntese e a introdução de impurezas a partir da atmosfera [24], que levam à dopagem do semiconductor [25] polimérico ou à sua degradação química [26]. Além disso, a ordem local dos filmes poliméricos altera as propriedades electrónicas do dispositivo, pois a alteração da morfologia do polímero [22,27] pode afectar o processo de injeção de carga.

Na Fig. 1.3 é apresentado um diagrama com os principais processos físicos envolvidos no funcionamento de um díodo polimérico emissor de luz e os principais factores que limitam a sua eficiência, que é baseado no diagrama apresentado por Bradley [28] e tem em conta as referências [9,12,15,16,29,30]. Nestas referências é possível encontrar uma abordagem pormenorizada sobre o funcionamento deste tipo de dispositivos.

A natureza dos polímeros conjugados impossibilita a aplicação da Teoria de Bandas

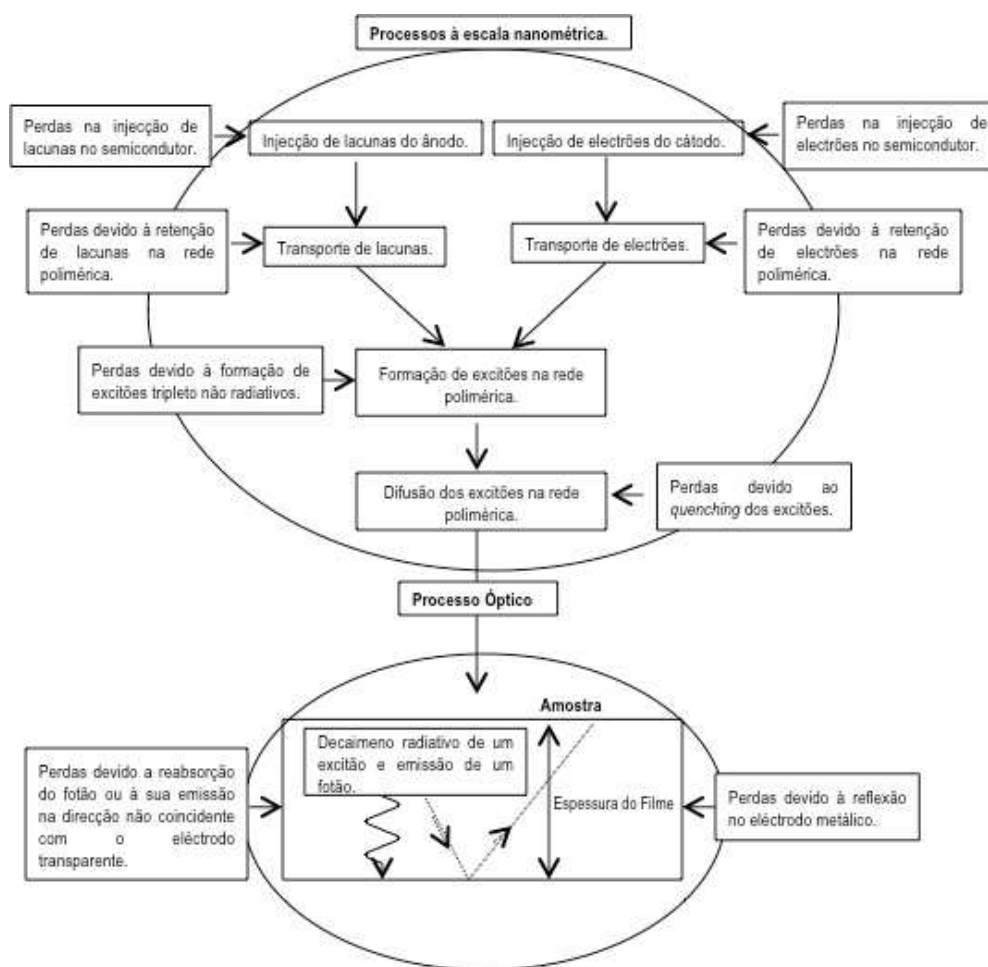


Figura 1.3: Diagrama, não exaustivo, dos principais processos físicos envolvidos no funcionamento de um díodo polimérico emissor de luz e factores que influenciam a sua eficiência. Diagrama adaptado da ref. [28], tendo em conta as ref. [9, 12, 15, 16, 29, 30]

[31, 32] para calcular o transporte de carga neste tipo de semicondutores, se bem que muitos dos conceitos e ideias subjacentes ao transporte de carga nos semicondutores inorgânicos encontrem paralelismo nos semicondutores orgânicos e por isso, sejam úteis para uma melhor compreensão do seu funcionamento.

Quando uma carga é injectada num cadeia polimérica conjugada, devido à introdução ou remoção de um electrão, ocorre a distorção dessa cadeia levando à formação de um defeito estrutural, acompanhado da formação de novos níveis de energia associados ao defeito, que tem a mesma localização que o excesso de carga na cadeia e é designado por polarão no caso de polímeros conjugados não degenerados [33]. O transporte de carga no interior de um filme semiconductor polimérico intrínseco ocorre por transporte da carga ao longo dos segmentos conjugados das cadeias (isto é, transporte intramolecular), sendo este limitada por dobras, torções ou a presença de defeitos na cadeia



conjugada [34], e por transporte entre segmentos conjugados vizinhos da mesma cadeia polimérica ou de cadeias diferentes (isto é, transporte intermolecular) [9]. Dependendo da estrutura química do polímero e das condições de deposição podem ocorrer alterações no comprimento médio dos segmentos conjugados, afectando o transporte de carga intramolecular, e um maior empacotamento das cadeias que acaba por influenciar a morfologia do polímero à nanoescala e, como tal, favorecer o transporte de carga intermolecular [35,36]. A alteração da estrutura química do polímero afecta também o processo de transporte de carga, quer intramolecular quer intermolecular, neste material pois altera as propriedades moleculares do semiconductor, mesmo em filmes poliméricos depositados utilizando a mesma técnica [37]. No entanto, tem-se verificado que o transporte de carga em filmes poliméricos, depositados pela mesma técnica e nas mesmas condições de deposição, não é isotrópico, isto é, não é idêntico em todas as direcções [38,39]. Outro factor a ter em conta no processo de transporte de carga em materiais poliméricos conjugados é a presença de defeitos, que funcionam como *traps* retendo a carga dentro do semiconductor polimérico [30, 40], os quais parecem afectar mais o transporte de electrões do que o transporte de lacunas [41]. Os resultados acima mencionados sugerem, pois, que as propriedades moleculares e a morfologia do polímero à nanoescala são dois dos principais factores a ter em conta na simulação do processo de transporte de carga em dispositivos electrónicos poliméricos.

Durante o processo de transporte de carga bipolar pode ocorrer a recombinação entre um electrão e uma lacuna, que se encontrem no mesmo segmento conjugado. O processo de recombinação de carga depende dos processos de injeção e transporte de carga dentro do polímero, de modo a que a quantidade de carga positiva e negativa no interior da camada polimérica seja tal que permita a um segmento conjugado com uma determinada carga capturar uma carga de sinal contrário para formar um estado excitado neutro designado por excitação intramolecular [12]. Devido à estrutura electrónica do semiconductor polimérico, estes estados excitados neutros diferem dos seus congéneres em semicondutores inorgânicos [42,43], pois encontram-se fortemente localizados, apresentam uma elevada energia de ligação entre o par electrão-lacuna e um tempo de vida suficientemente elevado que permitem a sua migração pelo semiconductor polimérico. No entanto, dependendo do estado de *spin* do excitação criado, este pode ser singuleto ou tripleto, sendo a emissão radiativa (isto é, fluorescência) proveniente do decaimento dos excitações singuleto.

A migração de excitações singuleto dentro do dispositivo pode levar a que os mesmos encontrem canais de decaimento não radiativo, como impurezas ou defeitos [44], ou que sofram interacção com os eléctrodos provocando a sua extinção [21,45], sendo es-

tes dois dos principais factores de perda de eficiência em díodos poliméricos emissores de luz.

A presença de um eléctrodo metálico, por outro lado, funciona como *espelho* para as ondas electromagnéticas emitidas, levando à formação de ondas estacionárias, o que reduz a emissão radiativa nas cadeias poliméricas colocadas nos pontos nodais a partir do cátodo [46]. Por outro lado, a orientação do momento dipolar eléctrico dos excitões singuleto, coincidente com o eixo molecular dos segmentos poliméricos conjugados, leva a que, após o decaimento radiativo do excitão, a emissão do fotão possa ocorrer numa direcção oposta à do eléctrodo transparente [47], o que reduz a probabilidade da emissão de *luz* pelo dispositivo.

### 1.2.2 Funcionamento das Células Fotovoltaicas Orgânicas

Nos últimos anos tem havido uma crescente procura pelas energias alternativas, não só pelas grandes flutuações do preço das matérias primas, em especial do petróleo, que tem elevado o preço da energia, mas também cada vez mais pela crescente consciencialização social dos problemas ambientais causados pelo uso intensivo de combustíveis fósseis. Não é, por isso, de surpreender as mudanças políticas que têm vindo a ser efectuadas pelos governos de diferentes países, um pouco por todo o mundo, e que procuram incentivar cada vez mais o uso de energias alternativas.

É neste contexto que tem crescido o interesse na energia solar fotovoltaica, sendo esta actualmente ainda pouco competitiva face às energias não renováveis. O maior entrave à exploração dessa fonte quase inesgotável que é a energia proveniente do Sol, é o custo a pagar na fabricação de painéis fotovoltaicos utilizando materiais inorgânicos. Contudo, este panorama começou a mudar em plena década de 90 do século passado, quando Yu *et. al.* [48] demonstraram pela primeira vez a possibilidade de se fabricar uma célula fotovoltaica feita com uma mistura de um polímero com moléculas de  $C_{60}$ , e, em 1995, Yu *et. al.* [49] e Halls *et. al.* [50] anunciaram separadamente a possibilidade de se fabricar uma célula fotovoltaica com base numa mistura de polímeros, fácil de processar e com um custo muito inferior ao da fabricação de uma célula fotovoltaica inorgânica (CFI). Estas células fotovoltaicas orgânicas (CFO) possuem uma arquitectura semelhante à de um díodo polimérico, em que a camada activa é constituída por uma mistura de dois semicondutores orgânicos, com propriedades moleculares diferentes que permite a criação de uma interface tridimensional entre esses dois materiais no interior dessa camada (isto é, uma *bulk heterojunction*) (ver Fig. 1.4), que está na base da separação dos excitões singuleto e criação de cargas de sinal oposto neste dispositi-

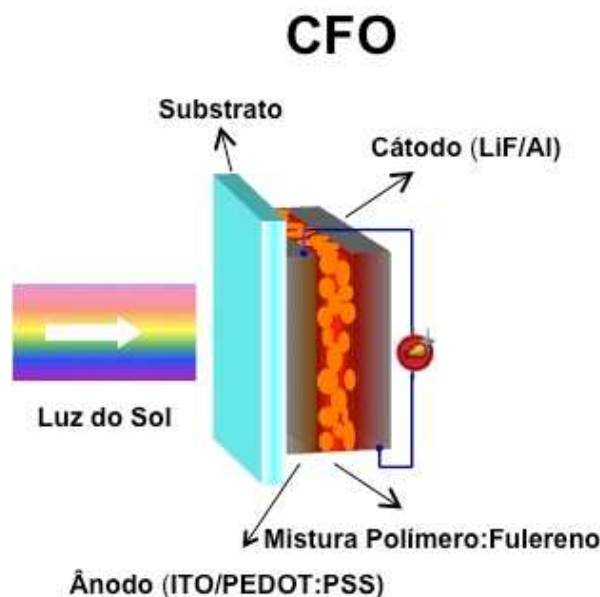


Figura 1.4: Arquitectura de uma célula fotovoltaica orgânica (CFO) constituída uma mistura dois materiais, um dos quais é polimérico, que formam uma interface dispersa no interior da camada activa.

vos. Estas descobertas permitiram uma melhoria do rendimento das CFO, que até então era muito reduzido.

Apesar de só recentemente terem divulgados resultados onde são referidos rendimentos na ordem dos 5% em células fotovoltaicas orgânicas [51–53], longe dos 25% que se consegue obter com o uso do silício cristalino, espera-se que a barreira dos 10% de eficiência seja facilmente alcançável quando se encontrar uma forma de otimizar os mecanismos associados ao funcionamento das CFOs. Esta barreira é vista como um marco a partir do qual existe viabilidade económica para a sua comercialização [18,54].

Durante a mistura de dois semicondutores orgânicos são criados domínios de um material dentro da matriz do outro material, devido à diferente miscibilidade desses materiais no solvente utilizado (ver Fig. 1.5). Estes domínios podem apresentar uma certa cristalinidade, onde a forma de agregação do material depende não só da sua natureza, como do solvente e da temperatura de processamento, entre outros factores [55–57].

O funcionamento de uma célula fotovoltaica orgânica (CFO) começa quando uma cadeia polimérica absorve um fotão, permitindo a criação de um estado excitado neutro com *spin* nulo, conhecido por excitação singuleto, que pode ser visto como um par electrão-lacuna que apresenta uma energia de ligação suficientemente elevada para

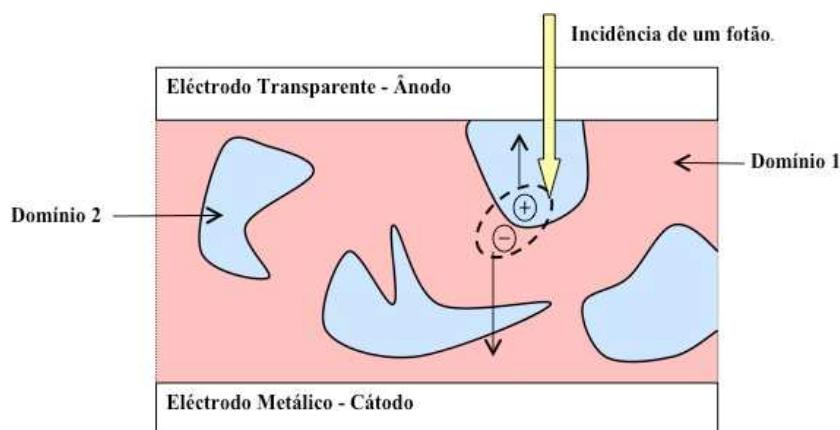


Figura 1.5: Representação esquemática do funcionamento de uma célula fotovoltaica constituída por dois materiais orgânicos. O material doador de electrões encontra-se a azul (Domínio 2) e o aceitador a vermelho (Domínio 1).

manter o par intimamente ligado sem contudo ocorrer recombinação [58]. A diferença na constante dielétrica entre materiais inorgânicos e orgânicos leva a que o excitão singuleto se encontre mais localizado nestes últimos [42,43]. Desta forma, o excitão singuleto pode-se difundir pelo material orgânico até ocorrer o decaimento do excitão ou, se o campo eléctrico local for suficientemente elevado, ocorrer a separação do par electrão-lacuna. Este processo de separação de cargas ocorre facilmente quando o excitão singuleto encontra uma interface constituída por materiais com propriedades moleculares diferentes [59]. O uso da mistura de dois polímeros, ou de compósitos polímero-sistema molecular não polimérico (ex: poli[2-metoxi-5-(3,7-dimetiloctiloxi)]-1,4-fenileno vinileno) (MDMO-PPV) e 1-(3-metoxycarbonil)-propil-1-fenil[6,6] C61 (PCBM)), permite aumentar significativamente a probabilidade dos excitões formados no polímero semiconductor encontrarem uma interface com o outro material, aumentando consequentemente o rendimento da célula fotovoltaica. Esta estratégia tem por base o facto da distância de difusão dos excitões, devido ao seu curto tempo de vida, ser da ordem de grandeza da separação entre as interfaces dos dois materiais utilizados, o doador de electrões, onde ocorre a formação do excitão singuleto, e o aceitador, que recebe o electrão após a separação do excitão na interface (ver Fig. 1.5).

Após a separação entre o electrão e a lacuna na interface entre os dois materiais orgânicos, ocorre o seu transporte nesses materiais (pelo processo já explicado anteriormente na secção 1.2.1) e que é limitado pela sua mobilidade nos diferentes materiais. O transporte das cargas até junto dos eléctrodos, onde serão recolhidas, é activado pelo campo eléctrico local, resultante da distribuição espacial de cargas, das diferentes propriedades moleculares dos compostos usados e do tipo de eléctrodos utilizados [60].

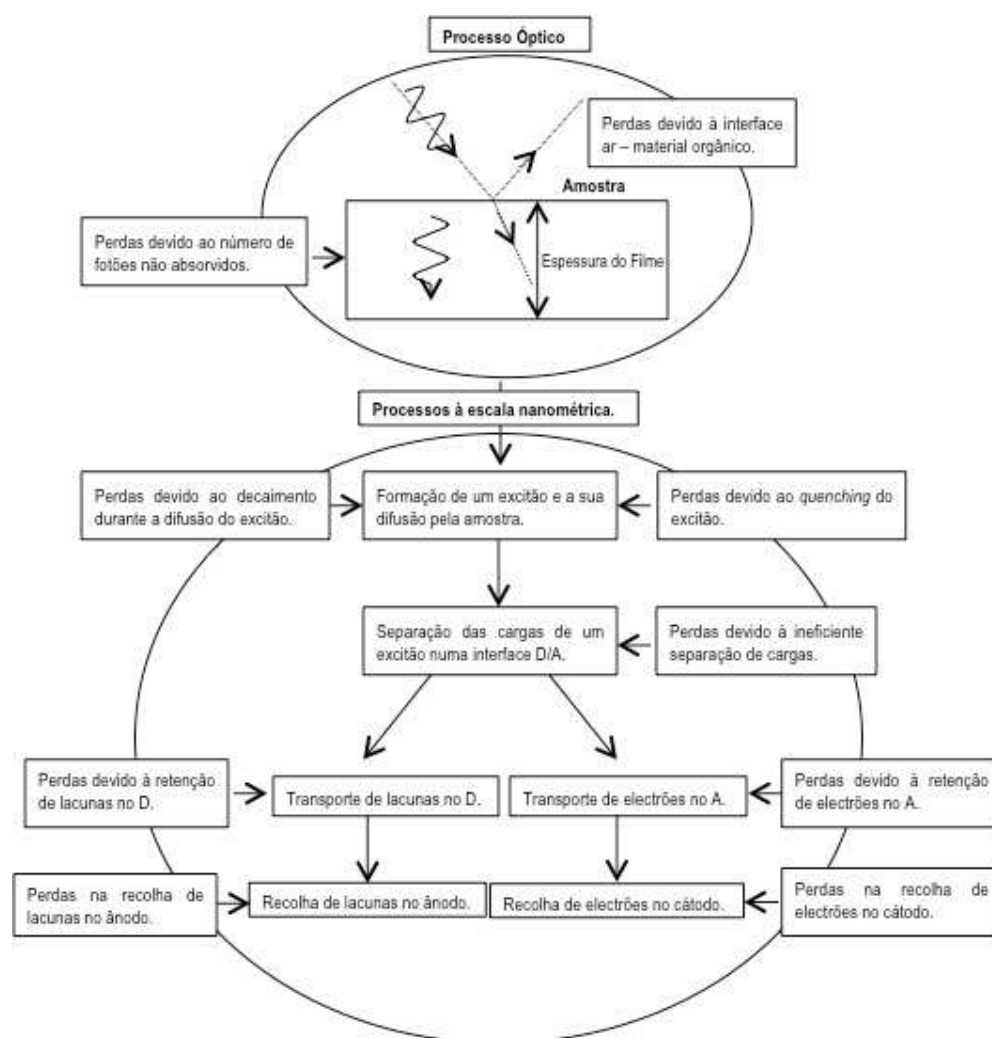


Figura 1.6: Diagrama, não exaustivo, dos principais processos físicos envolvidos no funcionamento de uma célula fotovoltaica orgânica e dos factores que influenciam a sua eficiência. Diagrama adaptado da ref. [60]

A estratégia sugerida para o aumento da eficiência das células fotovoltaicas orgânicas parece simples: um aumento da superfície de contacto entre os dois materiais orgânicos deveria aumentar a eficiência do dispositivo. O problema é, contudo, mais complexo uma vez que é necessário uma eficiente difusão do excitão em direcção a uma interface entre os dois materiais e um eficiente transporte das cargas no interior desses materiais orgânicos até aos eléctrodos.

Os factores que estão na origem das perdas de rendimento das células fotovoltaicas orgânicas são inúmeros, tal como é mostrado na Fig. 1.6. Se, por um lado, a diferença entre os índices de refacção do ar e do material orgânico limita o número de fótons “absorvidos”, por outro lado, o hiato de energia proibida entre a orbital mole-

cular ocupada de mais elevada energia (HOMO) e a orbital molecular desocupada de mais baixa energia (LUMO) destes materiais, que varia entre 3.5 e 1.9 eV (350 – 650 nm), impede a absorção de radiação electromagnética na zona do espectro solar onde o fluxo de fotões é mais intenso ( $\sim 700$  nm - 1.8 eV). Este último efeito tem levado a um aumento da síntese de novos semicondutores orgânicos que apresentem um hiato de energia entre a HOMO e a LUMO na referida zona do espectro solar [61]. Além do mais, a utilização de filmes finos destes materiais leva a que nem todos os fotões com comprimento de onda na zona de absorção sejam efectivamente absorvidos. Estes fotões podem, em vez disso, propagar-se através desses filmes contribuindo para a degradação do material orgânico, não só porque permitem a ocorrência de reacções fotoquímicas indesejáveis mas, também, porque levam ao aquecimento da amostra. Este aumento de temperatura pode causar uma alteração da morfologia do semiconductor à nanoescala, principalmente no caso dos polímeros cuja temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) não é muito elevada [62, 63].

Após a formação de um excitão numa cadeia polimérica, este pode difundir-se pela rede polimérica até decair, podendo levar à emissão de um fotão. Tal como nos díodos poliméricos emissores de luz, a presença de defeitos, ou a sua aproximação da superfície dos eléctrodos leva à extinção do excitão e, consequentemente, à perda de eficiência do dispositivo. Além disso, são diversos os resultados publicados na literatura que sugerem que a migração do excitão singuleto dentro de um sistema polimérico depende não só do tipo de polímero utilizado [64, 65], mas também da orientação dos segmentos conjugados das cadeias poliméricas à nanoescala [66], podendo, durante este processo, ocorrer a dissociação do excitão dependendo da intensidade do campo eléctrico local [67].

Por outro lado, a migração de excitões singuleto entre segmentos poliméricos conjugados pode ocorrer por um mecanismo do tipo de Förster [68], dependendo da separação entre eles e da sua orientação relativa. Após encontrar uma interface com um material orgânico com propriedades diferentes, ocorre geralmente a separação de cargas do excitão. Contudo, devido ao campo electrostático criado pelas próprias cargas, pode voltar a ocorrer a recombinação das mesmas [69] reduzindo a eficiência de dissociação dos excitões. Se a separação das cargas for eficiente, o processo de transporte das mesmas no interior da camada orgânica passa a ser o passo limitativo na eficiência da célula fotovoltaica orgânica. Neste tipo de células, as cargas ficam mais tempo retidas no seu interior, devido à desordem energética resultante da mistura dos dois materiais, o que leva a aumentar a probabilidade de recombinação de duas cargas de sinais contrários, diminuindo desta forma a sua contribuição para a corrente eléctrica [60].

Novamente aqui a nanoestrutura do filme orgânico influencia o processo de transporte de cargas pois se, por um lado, o aumento das dimensões dos domínios com propensão para transportar um tipo de portadores de cargas facilita o seu transporte até ao eléctrodo respectivo sem a ocorrência de recombinações, por outro lado, isso diminui o número de interfaces entre os dois materiais e, conseqüentemente, o número de cargas criadas na camada activa por dissociação dos excitões. Tal como no caso dos díodos poliméricos emissores de luz, também aqui a presença de *traps* reduz a eficiência no transporte de carga até aos eléctrodos, levando a uma diminuição do número de cargas recolhidas pelos eléctrodos.

Torna-se, pois, claro que a optimização do funcionamento de células fotovoltaicas orgânicas com uma componente polimérica, tal como no caso dos díodos poliméricos emissores de luz, passa pela compreensão da influência da morfologia do polímero e das suas propriedades moleculares nos processos físicos que regem o seu funcionamento. Apesar da sequência dos processos físicos envolvidos no funcionamento de células fotovoltaicas orgânicas estar invertido relativamente ao funcionamento de díodos poliméricos emissores de luz, uma melhor compreensão dos factores que afectam os processos de migração de excitões singuleto, bem como o transporte de carga unipolar e bipolar, irá permitir sugerir novas formas para aumentar a eficiência de ambos os dispositivos.

### 1.3 Organização da Tese

Pelo que foi referido até agora, quer a estrutura química do polímero semiconductor quer a sua morfologia são, sem qualquer dúvida, dois dos principais factores a ter em conta na compreensão do funcionamento de dispositivos electrónicos com pelo menos uma componente polimérica, pois afectam todos os processos físicos que estão na base do seu funcionamento, sendo, por isso, o estudo do efeito destes factores o principal objectivo do presente trabalho.

No *Capítulo 2*, desta Tese, apresentamos uma breve revisão bibliográfica sobre os modelos existentes para estudar os processos físicos, que regem o funcionamento de dispositivos opto(electrónicos) orgânicos e que envolvem cargas e excitões em polímeros conjugados, e respectivas limitações. No mesmo capítulo, descrevemos o Modelo Mesoscópico desenvolvido por nós para estudar a influência dos factores como a morfologia do polímero e as suas propriedades moleculares, resultante da alteração da estrutura química deste, nos processos físicos de injeção, transporte, recombinação,

retenção e recolha de carga, além dos processos de criação, migração e decaimento de excitações, que influenciam a eficiência de díodos poliméricos e células fotovoltaicas orgânicas. Para cada processo físico considerado são referidas e discutidas as aproximações efectuadas. No *Capítulo 3* são apresentados os resultados obtidos referentes aos processos físicos de injeção e transporte de carga unipolar num díodo polimérico tendo em conta o efeito da alteração da morfologia do polímero e das suas propriedades moleculares. No *Capítulo 4* apresentamos os resultados do estudo do funcionamento de díodos poliméricos onde ocorre a injeção e o transporte de carga bipolar. Tendo em conta os resultados obtidos com o nosso modelo, discutimos as limitações na eficiência de um díodo polimérico emissor de luz resultantes da influência da morfologia e da alteração das propriedades moleculares do polímero semiconductor. Neste capítulo focámos também a nossa atenção sobre a influência da formação da interface polímero/polímero na eficiência de um díodo polimérico emissor de luz com uma dupla camada activa. Tendo em conta a importância da dinâmica de excitações do tipo singuleto no funcionamento dos dispositivos optoelectrónicos, apresentamos no *Capítulo 5* um estudo sobre a influência da morfologia do polímero e das suas propriedades moleculares no comprimento de difusão destes excitações, bem como a influência das condições de fotoexcitação na determinação desta grandeza. Esta Tese termina com o *Capítulo 6*, onde são apresentadas algumas propostas para o desenvolvimento futuro deste trabalho e que irão permitir ampliar a nossa compreensão sobre o funcionamento dos dispositivos electrónicos orgânicos apresentados no *Capítulo 1*.

A optimização do funcionamento dos dispositivos (opto)electrónicos com uma componente polimérica assenta, pois, na criação de um modelo que englobe não só as propriedades moleculares dos materiais utilizados resultantes da sua estrutura química, mas também a morfologia dos mesmos. Tal só pode ser conseguido recorrendo a um Modelo Mesoscópico, pois é à escala nanométrica onde os principais mecanismos limitativos do funcionamento destes dispositivos ocorrem e onde as desordens espacial e energética desempenham um papel chave. Além do mais, a diversidade de processos que ocorrem no funcionamento destes dispositivos e a competição entre si impõe a utilização de um modelo computacional, que permita simular o efeito de diferentes factores na evolução temporal desses processos e possa sugerir formas de otimizar o seu funcionamento, limitando o tão dispendioso processo experimental de “tentativa e erro”.



# Capítulo 2

## Modelo Mesoscópico

### 2.1 Introdução

Apesar de alguns dos processos físicos associados ao funcionamento de dispositivos (opto)electrónicos orgânicos serem estudados individualmente à escala atomística [70–72], um estudo do funcionamento destes dispositivos a essa escala é impensável, dado o poder de cálculo exigido para se estudar sistemas com um número de átomos tão elevado. A interligação e a competição entre os diversos processos que estão na base do funcionamento deste tipo de dispositivos, bem como dos factores que os afectam, exige o desenvolvimento de novos modelos que funcionem a uma escala de comprimento intermédia entre a escala atomística e a escala macroscópica (escala mesoscópica), uma vez que a natureza dos processos que ocorrem nestes materiais é diferente dos seus congéneres inorgânicos.

Neste capítulo iremos descrever o Modelo Mesoscópico, que desenvolvemos no âmbito deste trabalho, para estudar o efeito de alguns factores que afectam o funcionamento dos dispositivos descritos no *Capítulo 1*. Este capítulo inicia-se com uma descrição geral sobre a morfologia dos semicondutores poliméricos à nanoescala e os factores que afectam a mesma, assim como uma descrição dos aspectos da morfologia polimérica que são mais relevantes e que, consequentemente, devem ser incluídos no nosso modelo. Dada a diversidade de processos físicos que estão na base do funcionamento de dispositivos electrónicos e optoelectrónicos orgânicos (ver Fig. 1.3 e Fig. 1.6, onde a componente activa é constituída por um ou mais semicondutores poliméricos, no Modelo por nós desenvolvido apenas incluímos alguns dos principais processos físicos que estão na base do funcionamento destes dispositivos. Assim no nosso Modelo Mesoscópico apenas estão incluídos os processos físicos de injeção, transporte, recombinação, retenção de carga no interior da rede polimérica e a sua recolha pelo

eléctrodo oposto ao da injeção, bem como a formação, difusão e decaimento de excitações. Para cada um destes processos físicos considerados são descritos os modelos existentes para os descrever e as suas limitações, bem como a forma como o processo foi implementado no Modelo e as aproximações efectuadas. O capítulo termina com uma breve descrição dos algoritmos utilizados na implementação computacional do nosso Modelo Mesoscópico, tendo em conta a competição entre os diversos processos físicos.

## 2.2 Morfologia do Polímero à Nanoescala

A natureza molecular dos polímeros conjugados faz com que um filme semiconductor polimérico seja composto por um elevado número de cadeias poliméricas. Cada cadeia pode facilmente atingir as 50 000 unidades monoméricas [73], como é o caso do poli(para-fenileneo venileno) (PPV), que tendem a empacotar-se ao dobrarem-se e torcerem-se sobre si mesmas ou em torno de outras cadeias [47]. Este empacotamento determina em grande medida as suas propriedades ópticas e electrónicas que são críticas para o funcionamento dos dispositivos em que são utilizadas [74].

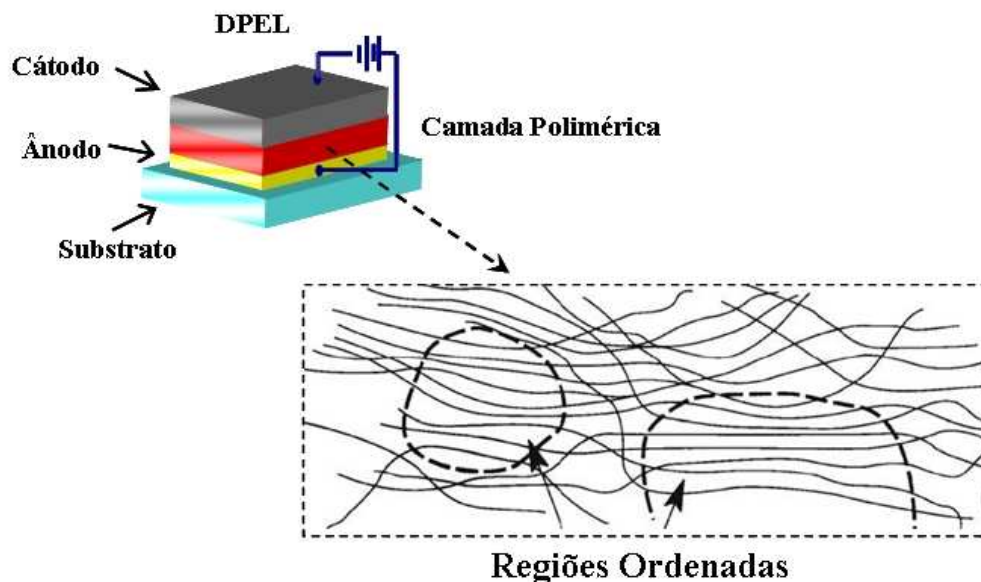


Figura 2.1: Esquema de uma possível estrutura de um filme polimérico à nanoescala onde as linhas a contínuo representam as longas cadeias poliméricas. As zonas rodeadas por linhas a tracejado representam zonas do filme polimérico onde o grau de orientação das cadeias é elevado. Figura adaptada da ref. [75]

Tomando como exemplo o PPV e seus derivados, um filme polimérico semicondu-

tor utilizado num dispositivo electrónico resultante da deposição em solução do polímero leva a que, após a evaporação do solvente, haja a formação de uma rede de cadeias poliméricas entrelaçadas entre si (ver Fig. 2.1). A espessura do filme pode variar entre os 60 nm e os 500 nm aproximadamente, dependendo das condições de deposição. Do ponto de vista microscópico, a morfologia do filme polimérico é bastante complexa apresentando domínios (ou regiões) com um determinado grau de orientação das cadeias e outros com as cadeias totalmente desordenadas. Resultados experimentais demonstraram que no caso do PPV o empacotamento das cadeias pode levar à criação de zonas ordenadas de dimensão variável, rodeadas por cadeias que apresentam uma estrutura amorfa [76, 77]. O aparecimento das zonas com um certo grau de orientação das cadeias pode resultar não só do facto de uma cadeia polimérica se contorcer, empacotando-se sobre si mesma, mas também pelo facto de segmentos conjugados de cadeias poliméricas vizinhas alinharem-se entre si.

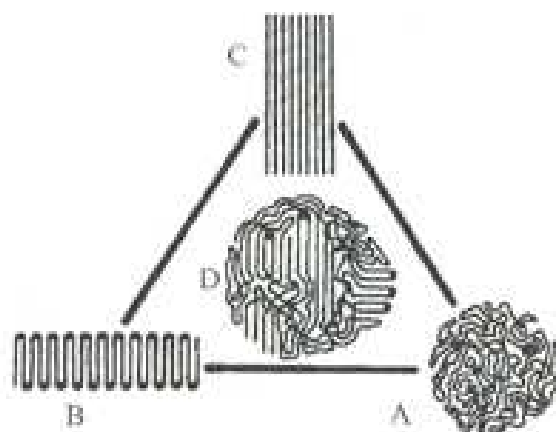


Figura 2.2: Representação esquemática das conformações das cadeias poliméricas à escala nanométrica. Os vértices indicam casos limites. A – Amorfo; B- Empacotamento de uma cadeia; C – Alinhamento dos segmentos das cadeias vizinhas; D – Indica uma situação intermédia dos casos limites. Figura adaptada da ref. [78]

Na Fig. 2.2 é possível observar as situações limite que se podem encontrar num filme polimérico. As representações B e C da Fig. 2.2 representam o alinhamento dos segmentos conjugados que levam a um maior empacotamento das cadeias poliméricas, enquanto que a representação A da mesma figura ilustra a situação amorfa onde o alinhamento dos segmentos conjugados praticamente não existe.

Assim, a morfologia do polímero à microescala pode ser vista como um conjunto de domínios, e dentro de cada domínio (ou região) de dimensão variável os segmentos

das cadeias conjugadas podem tomar uma determinada orientação preferencial relativamente à superfície dos eléctrodos ou apresentar uma orientação aleatória. O resultado é que esta morfologia do polímero conjugado à microescala acaba por influenciar as propriedades ópticas e electrónicas dos dispositivos em que são utilizados [36,60], contudo o efeito de cada um dos domínios é totalmente desconhecido.

### 2.2.1 Informações de Carácter Experimental Sobre a Morfologia dos Polímeros

A maioria dos filmes poliméricos utilizados nos dispositivos electrónicos são depositados em solução sobre um substrato utilizando a técnica de *spin-coating*, que permite a formação de filmes uniformes e de espessura variável. No trabalho de revisão publicado por Norrman *et. al.* [79] é possível encontrar uma extensa descrição não só do processo de formação do filme polimérico utilizando esta técnica, como dos factores que influenciam a espessura e morfologia do filme polimérico à nanoescala, nomeadamente a velocidade angular, a viscosidade da solução ou a sua concentração, e que acabam por ter implicações no funcionamento desses dispositivos electrónicos e optoelectrónicos.

A deposição de um filme polimérico por *spin-coating* leva a que o eixo molecular dos segmentos conjugados das cadeias poliméricas adquira uma orientação preferencialmente paralela ao substrato onde o filme é depositado [80]. No entanto, um estudo efectuado sobre a morfologia de filmes poliméricos depositados por esta técnica, demonstrou que uma pequena parte dos eixos moleculares dos segmentos conjugados estão orientados perpendicularmente ao substrato, sendo esta orientação atribuída aos segmentos com menor comprimento de conjugação [81]. Contudo, o empacotamento das cadeias no plano do substrato ou perpendicularmente a este depende da escolha do solvente [80]. Este influencia a dimensão dos domínios com elevado grau de orientação dos segmentos conjugados e, como tal, as propriedades ópticas e eléctricas do filme polimérico, como a mobilidade dos portadores de carga, verificado por Chang *et. al.* [82] para filmes de poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) ou por Greens *et. al.* [83] para filmes de MDMO-PPV. Por outro lado, o peso molecular do polímero também desempenha um papel importante no empacotamento das cadeias poliméricas levando, por exemplo, à alteração da mobilidade dos portadores de carga em filmes de P3HT [36] ou das propriedades ópticas em filmes de MEH-PPV [84]. Neste último estudo, Koynov *et. al.* demonstraram que uma diminuição do peso molecular do polímero leva a um aumento do número de segmentos poliméricos conjugados com orientação aleatória, afectando desta forma a emissão de luz na direcção normal ao substrato onde o filme é deposi-

tado. Por outro lado, a alteração da velocidade angular leva à alteração da mobilidade dos portadores de carga em filmes depositados por *spin-coating*, resultante da alteração do empacotamento das cadeias em filmes de P3HT [85], assim como das propriedades ópticas em filmes de MEH-PPV. Shi *et. al.* [86] realizaram um estudo que demonstra que a alteração da velocidade angular, aliada à escolha do tipo de solvente, leva à alteração da agregação das cadeias poliméricas e, conseqüentemente, à ocorrência de estados excitados intermoleculares que alteram os espectros de absorção e emissão destes filmes poliméricos. A alteração da interacção entre cadeias poliméricas conjugadas, devido à alteração da morfologia do polímero, foi amplamente estudado por Schwartz *et. al.* [74, 87] que relacionaram a alteração da interacção entre cromóforos com o aparecimento de novos estados excitados que altera a propriedades ópticas do filme polimérico.

São muitas as técnicas que podem ser utilizadas na deposição do material orgânico sobre um substrato [79], afectando também a orientação dos segmentos conjugados das cadeias poliméricas relativamente à superfície dos eléctrodos. A torção e a dobra das longas cadeias poliméricas leva à quebra de conjugação e, como tal, à formação de um conjunto de segmentos conjugados de comprimento variável [88] que apresentam uma certa rigidez.

Na simulação computacional realizada por Sumpter *et. al.* [47] é bem visível que o empacotamento de uma cadeia de MEH-PPV resulta no aparecimento de segmentos conjugados rígidos, ligados por defeitos resultantes da dobra e torção da cadeia, e que leva à quebra da planaridade da mesma. Esta quebra de conjugação da cadeia polimérica vai afectar, por exemplo, o transporte de carga ao longo da cadeia, funcionando como obstáculo para o transporte de carga intramolecular, tal como foi demonstrado por Correia *et. al.* [89] para cadeias de PPV. Os resultados do estudo realizado por Sumpter *et. al.* [47] sugerem que as cadeias poliméricas de PPV e dos seus derivados podem pois ser vistas como um conjunto de segmentos conjugados, cujo comprimento de conjugação médio varia entre 6 a 12 unidades monoméricas.

No entanto, não é só a presença deste tipo de defeitos estruturais que faz diminuir o comprimento de conjugação das cadeias poliméricas. A presença de defeitos químicos, por exemplo, leva também à interrupção da conjugação mas, neste caso, estes defeitos podem também alterar as propriedades moleculares das cadeias poliméricas [30, 58].

A orientação dos segmentos conjugados no interior da camada polimérica é também influenciada pela técnica de deposição utilizada. Uma das técnicas de deposição de filmes poliméricos com maior interesse industrial é, sem dúvida, a técnica de deposição por jacto de tinta (*inkjet*), pois permite uma fácil deposição de polímeros conjugados

em substratos a baixo custo e a larga escala. Esta é uma tecnologia bem conhecida que tem vindo a ser explorada no fabrico de células fotovoltaicas orgânicas [61,90,91]. Contudo, a deposição de polímeros conjugados por esta técnica acarreta alterações da morfologia do mesmo à nanoescala [91] pois o eixo molecular dos segmentos conjugados das cadeias poliméricas tende a orientar-se na direcção normal à superfície do substrato [47].

No entanto, é possível induzir alterações na morfologia do polímero por intermédio de tratamento pós-deposição como, por exemplo, por *annealing*. Kim *et. al.* [21] demonstraram que o tratamento por *annealing* aumenta o tempo de vida de um díodo polimérico emissor de luz, apesar de reduzir a eficiência do dispositivo, e verificaram uma diminuição da espessura do filme como resultado do maior empacotamento das cadeias poliméricas. Tal resultado está em concordância com os resultados obtidos por Koynov *et. al.* [84] e Yim *et. al.* [92] que demonstram que o tratamento do filme polimérico por *annealing* altera a eficiência do dispositivo, dependendo esta do peso molecular do polímero. Nos filmes poliméricos com elevado peso molecular, os eixos moleculares dos segmentos conjugados tendem a orientar-se paralelamente ao substrato. Esta orientação é favorecida por um tratamento do filme por *annealing*. Contudo, para filmes poliméricos com baixo peso molecular, as cadeias poliméricas tendem a ser mais pequenas e, como tal, o número de segmentos conjugados com pequeno comprimento de conjugação é elevado, o que faz aumentar a estrutura amorfa do filme. Os resultados obtidos por Koynov e Yim levaram a concluir que um aumento da temperatura leva a uma redução do empacotamento das cadeias poliméricas, aumentando desta forma a estrutura amorfa do filme.

São, pois, vários os factores que afectam a morfologia do polímero conjugado à nanoescala. A orientação dos segmentos conjugados relativamente à superfície dos eléctrodos é, sem dúvida, um dos factores que influencia o funcionamento dos dispositivos electrónicos poliméricos e, por isso, a influência deste factor no funcionamento destes dispositivos será um dos objectos de estudo do presente trabalho.

### 2.2.2 Modelação da Morfologia do Polímero à Nanoescala.

Tendo em conta o que foi descrito na secção anterior, tornou-se claro que são os segmentos conjugados das cadeias poliméricas que ditam a morfologia do polímero à nanoescala. É a orientação dos eixos moleculares dos segmentos conjugados relativamente à superfície dos eléctrodos, e relativamente uns aos outros, que vai afectar o funcionamento dos dispositivos electrónicos e optoelectrónicos com uma componente activa

polimérica. No caso limite, esses eixos moleculares poderão adquirir as orientações paralela, perpendicular e aleatória relativamente à superfície dos eléctrodos. Assim, serão estas as morfologias que iremos considerar na construção das redes poliméricas a utilizar no nosso Modelo Mesoscópico de funcionamento desses dispositivos.

Tabela 2.1: Propriedades moleculares consideradas na construção das redes poliméricas do Modelo Mesoscópico de funcionamento de dispositivos electrónicos e optoelectrónicos, obtidas por intermédio de cálculos atomísticos [89, 93].

Propriedades	PPV	2-CN-PPV	7-CN-PPV	8-CN-PPV	DMeO-PPV
Massa do monómero ( $\times 10^{-25}$ kg)	1.69	2.11	2.11	2.11	2.69
Distância intermolecular mínima (nm)	0.65	0.733	0.642	0.655	0.761
Comprimento do monómero (nm)	0.633	0.639	0.639	0.639	0.657

Para a construção dessas redes poliméricas foram utilizadas, como parâmetros, as informações existentes sobre as propriedades moleculares dos segmentos poliméricos conjugados, obtidas a partir de cálculos atomísticos. Uma descrição pormenorizada do método atomístico e processo de cálculo utilizados na obtenção dos resultados referentes aos segmentos poliméricos de PPV e derivados de PPV, apresentados na Tabela 2.1, pode ser encontrada nas referências [89, 93]. A distância intermolecular mínima obtida entre dois segmentos conjugados é a distância mínima entre o eixo molecular desses segmentos na posição complanar, para a qual a sua estrutura electrónica e geométrica é idêntica à dos segmentos isolados.

Para simplificação da nanoestrutura do polímero, nas nossas simulações cada segmento conjugado é visto como um cilindro rígido com um diâmetro correspondente à distância intermolecular mínima, desprezando-se assim a orientação relativa dos planos moleculares. Na construção da rede polimérica tem-se em conta os parâmetros moleculares apresentados na Tabela 2.1 e os seguintes parâmetros e regras de construção:

- i. O comprimento de cada segmento conjugado, medido em número de monómeros, é retirado de uma distribuição Gaussiana de comprimentos com um valor médio de 7 monómeros;

- ii. Os segmentos conjugados, representados por cilindros rígidos, são distribuídos de uma forma aleatória dentro de uma célula unitária de dimensões  $20 \times 20 \times 100$  nm<sup>3</sup>, correspondendo 100 nm à distância entre os eléctrodos;
- iii. Durante o processo de construção da rede polimérica são impostas restrições quanto à orientação do eixo molecular do segmento conjugado, correspondente ao eixo do cilindro, de forma a obter as morfologias paralela, perpendicular e aleatória relativamente à superfície dos eléctrodos. É permitida qualquer distância entre o eixo molecular de dois segmentos conjugados, desde que esta seja superior à distância intermolecular mínima e não haja intersecção dos segmentos conjugados.
- iv. A densidade das redes poliméricas com as morfologias paralela, perpendicular e aleatória é igual à densidade máxima obtida para a rede com morfologia aleatória.

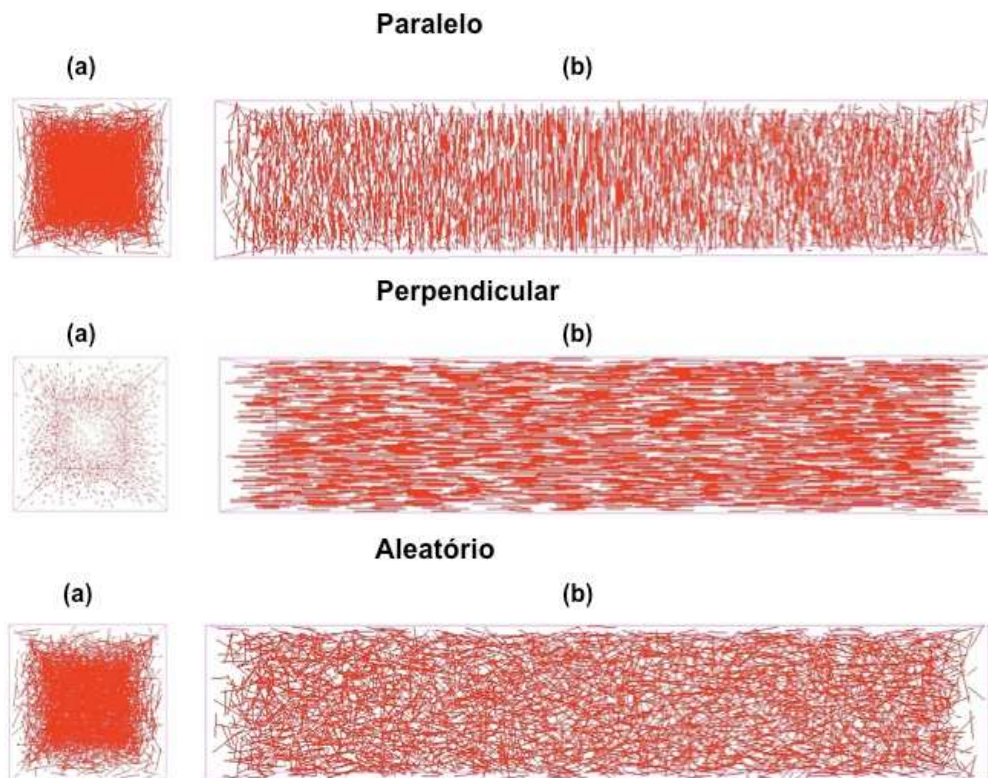


Figura 2.3: Células unitárias das redes poliméricas com morfologia paralela, perpendicular e aleatória relativamente à superfície dos eléctrodos, vistas na direcção perpendicular (a) e paralela (b) à superfície dos eléctrodos.

Na Fig. 2.3 são mostradas três redes poliméricas com morfologias paralela, perpendicular e aleatória relativamente à superfície dos eléctrodos, onde cada segmento



de recta, de comprimento variável, representa o eixo molecular de um segmento conjugado dessa rede polimérica. O filme polimérico é obtido replicando no espaço esta

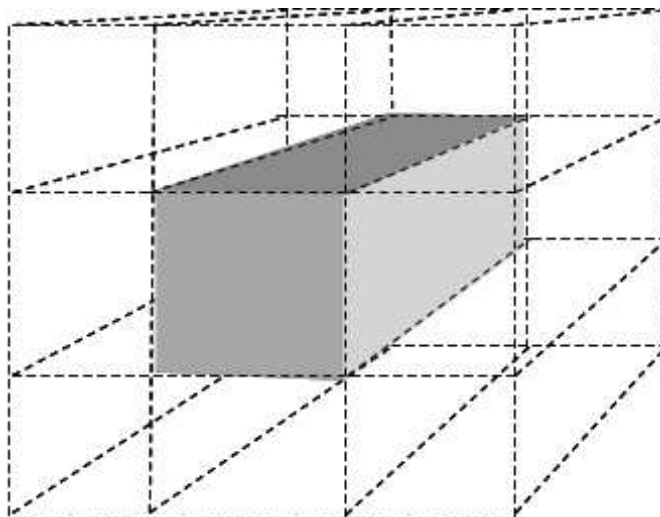


Figura 2.4: Replicação da célula unitária no espaço. Apenas estão representados os primeiros vizinhos, o que dá origem a oito réplicas da célula unitária em torno desta (indicada a sombreado).

célula unitária apenas nas direcções paralelas à superfície dos eléctrodos (ver Fig. 2.4).

## 2.3 Aspectos Conceptuais da Estrutura Electrónica de um Filme Polimérico Conjugado

Numa cadeia polimérica as orbitais atómicas próximas dos núcleos dos átomos mantêm a sua estrutura praticamente inalterada comparativamente com as dos átomos isolados, no entanto, as orbitais atómicas mais afastadas dos núcleos interagem entre si para formar orbitais moleculares que são responsáveis pela ligação química entre os átomos dessa cadeia [31]. Os átomos de carbono do esqueleto de uma cadeia polimérica conjugada ligam-se a três átomos adjacentes, dois átomos de carbono do esqueleto e um átomo do grupo lateral que, em último caso, é um átomo de hidrogénio. Os quatro electrões de valência dos átomos de carbono do esqueleto da cadeia participam, assim, na formação das ligações com os átomos vizinhos. As orbitais atómicas  $p_z$  desses átomos irão sobrepor-se levando à formação de uma orbital molecular  $\pi$ , com electrões deslocalizados, que é responsável pela conjugação presente na cadeia polimérica. Esta conjugação pode ser visualizada como uma alternância de ligações químicas duplas e

simples entre átomos de carbono do esqueleto da cadeia polimérica. Uma vez que a orbital molecular  $\pi$  encontra-se totalmente preenchida, o sistema polimérico conjugado pode ser considerado um semiconductor intrínseco.

A orbital molecular ocupada de mais elevada energia é designada por HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*), enquanto que a orbital molecular não ocupada de mais baixa energia é designada por LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). A energia que separa estas duas orbitais deverá ser igual à diferença entre a energia de ionização ( $I$ ) (isto é, a energia que é necessário fornecer a uma cadeia polimérica neutra para remover um electrão e formar um ião positivo) e a afinidade electrónica ( $A$ ) (isto é, a energia libertada quando a cadeia polimérica neutra capta um electrão e forma-se um ião negativo), se forem desprezadas as alterações na função de onda do sistema molecular e na sua geometria resultantes da formação dos iões. No estado sólido, o filme polimérico adquire uma estrutura do tipo *spaghetti* cozido [93], onde a interacção entre as diferentes cadeias é fraca e ocorre por intermédio de ligações de Van der Waals, estando os estados HOMO e LUMO localizados nas cadeias poliméricas (isto é, estados localizados) e existindo uma barreira de energia potencial a separar estados idênticos de cadeias vizinhas [31, 94, 95]. O hiato de energia, resultante da diferença de energia entre a HOMO e a LUMO em cada uma das cadeias, estabelece as propriedades semicondutoras deste tipo de materiais.

Assim, a estrutura electrónica das cadeias isoladas é praticamente preservada num filme polimérico o que limita a aplicação da Teoria de Bandas aos semicondutores poliméricos [31, 32, 96], pois esta pressupõe a deslocalização de electrões ao longo do filme semiconductor.

Na Fig. 2.5 apresenta-se um esquema da estrutura electrónica de um filme polimérico, onde são incluídos explicitamente os átomos que constituem as diversas cadeias bem como uma representação simplificada onde apenas são mostrados os níveis de energia envolvidos nos processos físicos que estão na base do funcionamento de dispositivos electrónicos orgânicos. O conhecimento da estrutura electrónica do filme polimérico passa pelo conhecimento da dependência dos valores da afinidade electrónica ( $A$ ), da energia de ionização ( $I$ ) e do hiato de energia ( $E_g$ ) com a estrutura química do polímero e o comprimento de conjugação que, associados à morfologia do polímero, ditam as propriedades electrónicas e ópticas do dispositivo orgânico [9].

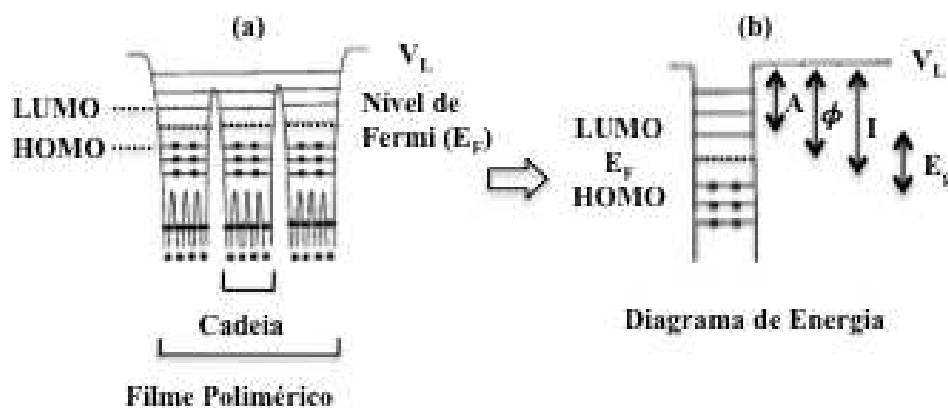


Figura 2.5: Estrutura electrónica de um semicondutor polimérico com a representação das barreiras de energia potencial entre cadeias vizinhas, tendo em conta a estrutura electrónica de cada cadeia polimérica e a interação entre cadeias (a) e a estrutura electrónica do filme polimérico (b). *LUMO* representa a orbital molecular não ocupada de mais baixa energia, *HOMO* representa a orbital molecular ocupada de mais alta energia,  $E_F$  é o nível de Fermi,  $A$  é a afinidade electrónica,  $I$  é a energia de ionização,  $\phi$  é o trabalho de extracção,  $E_g$  é o hiato de energia entre a HOMO e a LUMO e  $V_L$  é o nível de vácuo. Figura adaptada da ref. [31]

## 2.4 Processo de Injecção de Carga

O processo de injecção de carga num polímero conjugado, a partir de um eléctrodo, está intimamente ligado ao processo de transporte de carga, uma vez que a baixa mobilidade das cargas neste tipo de materiais impede que estas se afastem facilmente da região próxima do eléctrodo de injecção, e depende muito das características da interface que é estabelecida entre o eléctrodo e o polímero.

No caso de díodos poliméricos emissores de luz (DPEL) estas interfaces são, em grande medida, responsáveis pela existência de uma diferença de potencial mínima para o funcionamento do dispositivo e pelo tempo de vida. No limite, o eléctrodo ideal é aquele que apresenta uma elevada condutibilidade eléctrica, é quimicamente estável e não degrada o material orgânico com o qual está em contacto [19, 97]. Nesta situação, a optimização do funcionamento do DPELs que utiliza um semicondutor orgânico intrínseco passa, em grande medida, por controlar a quantidade de electrões e de lacunas injectadas no material orgânico, de forma maximizar a eficiência de recombinação e, em último caso, a eficiência quântica externa (isto é, o número de fotões emitidos por número de electrões injectados) [98]. No caso de células fotovoltaicas orgânicas (CFO), além dos factores descritos anteriormente para o DPEL, o valor obtido para a diferença de potencial em circuito aberto da CFO está intimamente relacionado com a

escolha do tipo de eléctrodos [10].

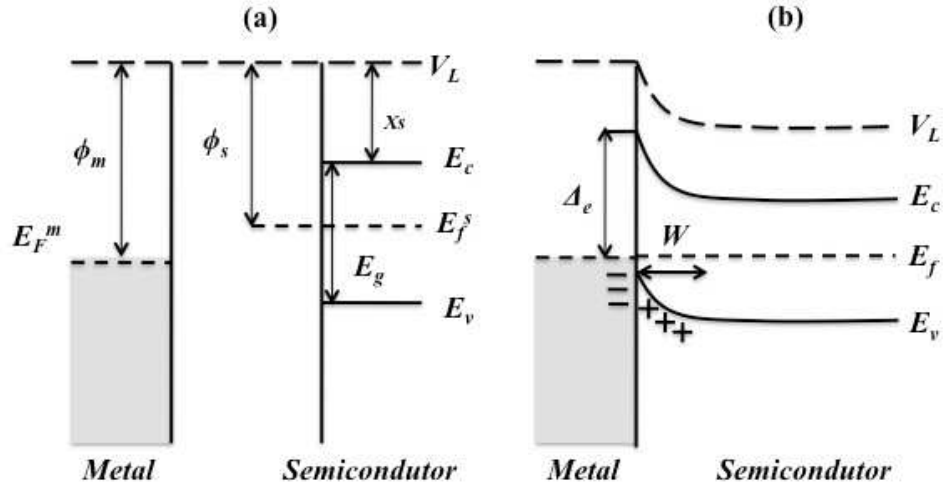


Figura 2.6: Formação da barreira de energia numa interface entre o eléctrodo e o semiconductor inorgânico intrínseco, para o caso de um contacto perfeito e sem quaisquer defeitos quando: (a) ambos os materiais estão separados no vácuo; (b) os dois materiais são postos em contacto (b). quando os dois materiais são postos em contacto.  $V_L$  representa a posição do nível de vácuo. Diagramas adaptados da ref. [99].

Por definição, a barreira de energia potencial numa interface entre um eléctrodo metálico e um semiconductor inorgânico intrínseco é a diferença de energia entre o estado da banda de condução de menor energia (ou o estado da banda de valência de maior energia) do semiconductor inorgânico e o nível de Fermi do eléctrodo. Com base na Teoria de Schottky-Mott [100], é possível explicar a formação da barreira de energia entre um metal e um semiconductor inorgânico intrínseco, quando postos em contacto, através de um diagrama conceptual. Esta explicação irá servir para fazermos a analogia com as interfaces entre os eléctrodos e os polímeros conjugados que são, à partida, semicondutores não dopados (ou, pelo menos, não dopados de uma forma intencional). Antes de se estabelecer o contacto entre os dois materiais (ver Fig. 2.6 (a)), a diferença de energia entre o estado da banda de condução do semiconductor de menor energia,  $E_C$ , e o nível de vácuo ( $V_L$ ) era  $\chi_S$ . Como se trata de um semiconductor intrínseco, o seu nível de Fermi ( $E_F^S$ ) está localizado a meio do hiato de energia entre o estado da banda de condução de menor energia e o estado da banda de valência de maior energia do semiconductor ( $E_g$ ) e é dado por  $E_g = E_C - E_V$ . O trabalho de extracção do semiconductor  $\phi_S$  é definido como a diferença de energia entre o seu nível de Fermi e o nível de vácuo ( $\phi_S = V_L - E_F^S$ ). O trabalho de extracção do metal ( $\phi_M$ ) é dado por  $\phi_M = V_L - E_F^M$ . Deve-se realçar que todos os valores de energia apresentados ao longo deste trabalho são expressos em electrão-volt (eV), salvo indicação em contrário.

Quanto o contacto entre os dois materiais é estabelecido, os níveis de Fermi do metal e do semiconductor tendem a alinhar-se. O caso mostrado na Fig. 2.6 *b* refere-se ao contacto entre um semiconductor inorgânico e um metal cujo trabalho de extracção é superior ao trabalho de extracção do semiconductor ( $\phi_M > \phi_S$ ) e, como tal, os electrões do semiconductor vão ser transferidos para o metal até que os níveis de Fermi dos dois materiais se igualem, levando à criação de uma zona de deplecção ( $W$ ) carregada positivamente. Quando  $\phi_M < \phi_S$ , ocorre a situação oposta e os electrões vão fluir do metal para o semiconductor. A barreira de energia potencial mínima que um electrão tem de ultrapassar para ser injectado no semiconductor, ou seja, passar do nível de Fermi do metal para a banda de condução do semiconductor, é dada por  $\Delta_e = \phi_M - \chi_S$ .

A aplicação da Teoria de Schottky-Mott a um semiconductor intrínseco polimérico, isto é, a distorção das bandas de condução e de valência nas interfaces com metais, não é válida uma vez que estes semicondutores possuem uma estrutura electrónica constituída por estados localizados [27]. Para além disso, a interacção entre o semiconductor polimérico e o eléctrodo pode ser classificada entre fraca e forte [27], dependendo da forma como a interface é estabelecida (isto é, se o eléctrodo é depositado sobre o semiconductor ou se é o semiconductor que é depositado sobre o eléctrodo) e da natureza dos materiais utilizados [31, 101], não existindo um modelo universal para explicar o diagrama de energia estabelecido nessa interface. No entanto, para os semicondutores poliméricos preparados em condições de *Ultra-High Vacuum* (UHV) pode ocorrer transferência de carga entre o eléctrodo e as cadeias poliméricas junto à interface [102, 103], contudo a mesma tende a permanecer na camada junto ao eléctrodo [104], resultando numa fraca interacção entre o eléctrodo e o semiconductor. Assim, é possível considerar, numa primeira aproximação, que a altura da barreira de energia para a injecção de carga quando o eléctrodo e o semiconductor polimérico são postos em contacto é idêntica à diferença dos níveis de energia entre os dois materiais no vácuo antes do contacto ser estabelecido, tendo em conta o Modelo de Schottky-Mott [19].

### 2.4.1 Modelos Clássicos de Injecção de Carga

Na ausência de qualquer tipo de *traps* no semiconductor orgânico existem dois regimes de funcionamento para um díodo polimérico: o regime em que a injecção de carga é limitada pela distribuição espacial de carga no interior da camada polimérica junto ao eléctrodo (*Space-Charge Limiting Current* (SCLC)) e o regime em que a injecção de carga é limitada pela altura da barreira de energia potencial existente na interface eléctrodo/semiconductor (*Injection Limiting Current* (ILC)). O regime de funcionamento

SCLC requer que pelo menos um dos contactos eléctrodo/polímero seja óhmico, ou seja, apresente boas propriedades de injeção de carga, funcionando este eléctrodo como um reservatório de carga que pode fornecer mais carga ao semiconductor do que este consegue suportar. O regime ILC ocorre quando a altura da barreira de energia potencial entre o eléctrodo e o polímero for de tal forma elevada que impede a injeção de grande quantidade de carga no semiconductor de forma que seja o transporte de carga no interior do material polimérico que venha a limitar o processo de injeção [105].

A injeção de carga num semiconductor inorgânico [106], em certas condições, pode ser descrita pelo Mecanismo de Fowler-Nordheim (FN) que considera a ocorrência de injeção de carga do metal para um conjunto de estados contínuos (isto é, banda de condução ou valência) do semiconductor por efeito de túnel através de uma barreira de energia potencial com a forma triangular.

O outro mecanismo de injeção de carga em semicondutores inorgânicos é conhecido por Emissão Termoiónica de Richardson-Schottky (RS) [107], que tem em conta o efeito da polarização do eléctrodo metálico e do campo eléctrico aplicado na altura da barreira de energia potencial criada entre o eléctrodo e o semiconductor, assim como o efeito da temperatura.

Contudo, estes dois mecanismos de injeção de carga não podem ser aplicados a semicondutores orgânicos devido a estes materiais apresentarem baixa mobilidade eléctrica [107]. A presença de uma desordem espacial e energética neste tipo de materiais funciona como um obstáculo adicional ao processo de injeção de carga. Uma vez que o processo de transporte de carga no semiconductor orgânico é mais lento que o processo de injeção [106], isto leva a uma acumulação de carga junto à interface eléctrodo/polímero que dá origem à polarização do eléctrodo e ao aparecimento de uma corrente de retorno das cargas injectadas.

Apesar de nos últimos anos terem aparecido modelos macroscópicos de injeção de carga em semicondutores orgânicos baseados nos modelos clássicos de injeção de carga em semicondutores inorgânicos [101], a diferença de mobilidades dos portadores de carga nos semicondutores orgânicos e inorgânicos impede a adaptação destes modelos clássicos de injeção a uma escala microscópica [108, 109].

## 2.4.2 Efeito da Carga Imagem

Quando uma carga, seja um electrão ou uma lacuna, é injectada no semiconductor, ela induz na superfície do eléctrodo, por efeito do campo electrostático criado por si, uma densidade de carga de sinal contrário, ou seja, a polarização do eléctrodo, sendo co-

nhecido por efeito de Schottky [106, 110, 111]. O efeito desta distribuição de carga na superfície do eléctrodo é idêntico ao efeito de uma carga imagem de sinal contrário, localizada à mesma distância da superfície do eléctrodo. Esta carga imagem vai criar um potencial eléctrico na posição onde a carga será injectada no semiconductor (ver Fig. 2.7).

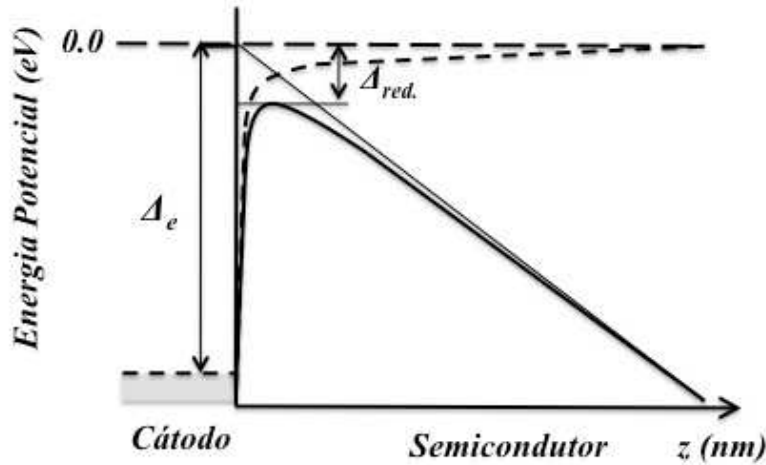


Figura 2.7: Diagrama da variação da barreira de energia estabelecida entre o metal e o semiconductor devido aos efeitos da carga imagem e da diferença de potencial aplicada entre os eléctrodos.  $\Delta_e$  representa a altura barreira de energia estabelecida entre os dois materiais, a linha a tracejado representa a variação da energia potencial eléctrica devido à carga imagem, a linha contínua fina representa a variação da energia potencial eléctrica devido à diferença de potencial aplicada entre os eléctrodos e a linha a contínua a negro representa a variação da energia potencial eléctrica dentro do semiconductor.  $\Delta_{red.}$  representa a redução na altura da barreira de energia para a injecção de carga devido ao efeito conjunto da carga imagem e da diferença de potencial aplicada entre os eléctrodos.

No caso da injecção de um electrão num semiconductor polimérico, a altura barreira de energia potencial que este tem de ultrapassar para ser injectado no semiconductor passa a ser inferior à diferença entre o trabalho de extracção do metal e a afinidade electrónica do semiconductor polimérico ( $\Delta_e$ ). A redução na altura da barreira de energia de energia resulta não só do potencial eléctrico aplicado entre os eléctrodos, mas também do potencial eléctrico resultante da distribuição de cargas dentro da rede polimérica e do seu efeito na polarização do eléctrodo.

### 2.4.3 Modelos Microscópicos para a Injecção de Carga

Nos últimos anos, o processo de injecção de carga em semicondutores poliméricos tem sido estudado recorrendo a simulações de Monte Carlo baseadas em modelos micros-

cópicos [105, 112–121], em que a injeção de carga ocorre por um mecanismo semelhante à Emissão Termoiónica de Richardson-Schottky. Contudo, existem diferenças significativas entre os resultados provenientes das simulações e os resultados experimentais [113], quer na dependência da densidade de corrente com a temperatura e com a intensidade do campo eléctrico aplicado, quer no valor absoluto da densidade de corrente que é várias ordens de grandeza superior ao obtido experimentalmente [107]. Assim, foram surgindo várias expressões analíticas, baseadas em modificações dos modelos clássicos de injeção de carga em semicondutores inorgânicos, para explicar o processo de injeção de carga num determinado tipo de semiconductor orgânico ou dispositivo electrónico [101].

Estes modelos microscópicos baseiam-se nos trabalhos desenvolvidos por Bässler [34] e Novikov [122] sobre o transporte de carga em semicondutores orgânicos amorfos, cuja descrição mais detalhada será apreentada na secção 2.5.1. O facto dos semicondutores orgânicos serem constituídos por um conjunto de estados localizados, onde o transporte de carga entre esses estados é governado por saltos termicamente activados, conhecido por *hopping*, leva a que estes materiais apresentem uma baixa mobilidade dos portadores de carga. O resultado é uma retenção da carga junto à interface com os eléctrodos, levando a que o processo de injeção esteja intimamente ligado ao processo de transporte de carga.

Abkowitz *et. al.* [123] propuseram um primeiro modelo de injeção de carga nos estados localizados do polímero por efeito de túnel assistido termicamente. Este modelo foi mais tarde aperfeiçoado ao ser introduzida uma desordem energética e espacial, assim como o efeito da carga imagem (ver secção 2.4.2) [105, 112–121]. Simulações de Monte Carlo baseadas neste modelo mostraram que o aumento da intensidade da corrente eléctrica com a intensidade do campo eléctrico aplicado, observado experimentalmente para polímeros conjugados, era devido à dependência da mobilidade de carga com o campo eléctrico aplicado e ao efeito da polarização dos eléctrodos resultante da acumulação de carga junto a estes. Assim, o processo de injeção de uma carga num polímero a partir do eléctrodo pode ser dividido em dois momentos: i) um primeiro salto da carga do eléctrodo para um sistema desordenado de estados localizados; ii) um segundo momento em que a carga pode ser transportada para o interior do polímero ou retornar ao eléctrodo [124], existindo uma dependência no processo de injeção com a temperatura e o campo eléctrico aplicado [113].

A compreensão do funcionamento do processo de injeção de carga utilizando estes modelos é feita ajustando um conjunto de parâmetros de forma a que os resultados teóricos sejam semelhantes aos resultados obtidos experimentalmente no transporte de



carga unipolar num determinado sistema orgânico. Estes modelos, apesar de serem microscópicos, desprezam não só a nanoestrutura e morfologia do material polimérico mas também as suas propriedades moleculares. Assim torna-se necessário um modelo que inclua não só estes efeitos, e que não são tidos em conta nos modelos previamente descritos, mas também o efeito do transporte de carga intramolecular no processo de injecção, tal como será descrito na secção seguinte.

#### 2.4.4 Modelo Mesoscópico para a Injecção de Carga

Uma das grandes diferenças entre o comportamento eléctrico dos semicondutores poliméricos e o dos semicondutores inorgânicos está no processo de injecção de carga a partir dos eléctrodos. Nos modelos de injecção de carga discutidos na secção 2.4.3, o processo de injecção de carga é limitado pelo processo de transporte da mesma no interior da camada polimérica que ocorre entre estados localizados, que não são mais do que os segmentos conjugados das cadeias poliméricas, tratando-se por isso de um transporte de carga intermolecular (isto é, entre segmentos conjugados da mesma cadeia ou de cadeias poliméricas diferentes), sendo desprezada a possibilidade da carga ser transportada ao longo do segmento conjugado (isto é, transporte de carga intramolecular).

Trabalhos realizados nos últimos anos por vários autores têm vindo a demonstrar que a mobilidade de carga intramolecular pode atingir valores significativos [125, 126], tendo sido determinado um valor da ordem dos  $60 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  em medições de condutibilidade eléctrica por microondas para cadeias isoladas de um derivado de PPV [127]. Em termos teóricos, Correia *et. al.* [128] estudaram a injecção de carga em segmentos conjugados de PPV e de derivados de PPV e a sua mobilidade intramolecular, tendo verificado que o valor dessa mobilidade dependia da intensidade do campo eléctrico aplicado na direcção paralela ao eixo molecular do segmento, do sinal da carga injectada e da estrutura química do polímero.

Tais resultados levam a concluir que o processo de transporte de carga intramolecular não pode ser negligenciado na modelação do funcionamento de dispositivos (opto)electrónicos com componente activa polimérica, quer no que diz respeito ao processo de transporte de carga [9] ao longo da rede polimérica, quer no processo de injecção da mesma.

Um dos critérios para a escolha dos eléctrodos a utilizar em dispositivos electrónicos orgânicos é o valor do seu trabalho de extracção comparativamente com os valores do potencial de ionização e da afinidade electrónica do material orgânico. Como nos

cálculos atomísticos realizados por Ramos e seus colaboradores foi mostrado que os valores de potencial de ionização e afinidade electrónica dos segmentos conjugados varia com o seu comprimento [89, 129, 130], no nosso modelo a posição do nível de Fermi do cátodo/ânodo é medida relativamente à média ponderada da afinidade electrónica ( $\bar{A}_{\text{cátodo}}$ )/potencial de ionização ( $\bar{I}_{\text{ânodo}}$ ) dos segmentos conjugados junto à interface com os eléctrodos tendo em conta a sua distribuição de comprimentos:

$$\bar{A}_{\text{cátodo}} = \frac{\sum_{i=2,11} N_i \times A_i}{\sum_{i=2,11} N_i} \quad (2.1)$$

e

$$\bar{I}_{\text{ânodo}} = \frac{\sum_{i=2,11} N_i \times I_i}{\sum_{i=2,11} N_i} \quad (2.2)$$

onde  $N_i$  é o número de segmentos conjugados com determinado comprimento junto às interfaces entre o semiconductor polimérico e o eléctrodo, sendo  $I_i$  e  $A_i$  o potencial de ionização e afinidade electrónica dos segmentos com esse comprimento, respectivamente. Neste trabalho serão usados os valores obtidos por Ramos e colaboradores [89, 129, 130] através de cálculos atomísticos.

Na ausência de qualquer campo eléctrico aplicado e na presença de uma barreira de Schottky, a barreira de energia potencial para a injeção de electrões e lacunas, a partir daqui designada por barreira de potencial em campo nulo [58], é dada por:

$$\Delta_{\text{electrões}} = \phi_{\text{cátodo}} - \bar{A}_{\text{cátodo}} \quad (2.3)$$

e

$$\Delta_{\text{lacunas}} = \bar{I}_{\text{ânodo}} - \phi_{\text{ânodo}} \quad (2.4)$$

onde  $\phi_{\text{cátodo}}$  e  $\phi_{\text{ânodo}}$  representam o trabalho de extracção do cátodo e ânodo, respectivamente. Na situação em que  $\Delta_{\text{electrões}} = \Delta_{\text{lacunas}} = 0$  consideramos que os contactos eléctricos entre os dois eléctrodos e o polímero são perfeitamente óhmicos, pois a barreira de energia média para a injeção de carga na rede polimérica é nula. Nesta situação, o nosso modelo estará a simular o funcionamento de um díodo polimérico a funcionar no regime SCLC, podendo este funcionar no regime de ILC por alteração das barreiras de energia junto às interfaces eléctrodo/polímero. Contudo, como estamos apenas interessados em estudar a influência da morfologia e das propriedades moleculares do polímero no funcionamento em díodos poliméricos, neste trabalho não iremos considerar este último regime de funcionamento.

No nosso Modelo Mesoscópico, o processo de injeção de carga ocorre em duas etapas. A primeira é a transposição pela carga da barreira de energia existente entre o eléctrodo e o polímero por efeito de túnel assistido termicamente, também designado por *hopping*, resultando na injeção da carga na posição do segmento conjugado mais próxima do eléctrodo. A segunda etapa envolve o movimento intramolecular e intermolecular da carga na rede polimérica.

Em todos os processos electrónicos, incluídos no nosso Modelo Mesoscópico, envolvendo cargas tem-se em conta a influência do campo eléctrico local.

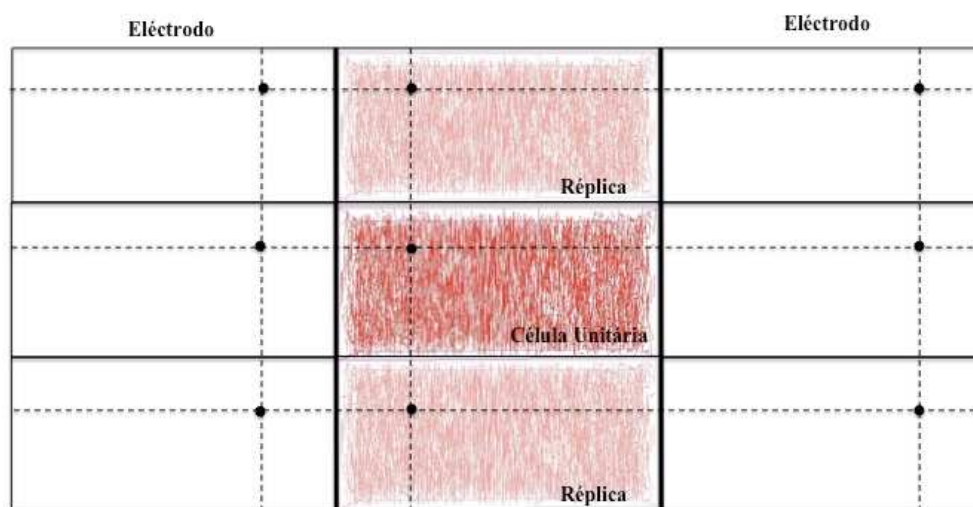


Figura 2.8: Diagrama esquemático bidimensional da posição de uma carga na rede polimérica (célula central), das posições das réplicas dessa carga nas redes vizinhas vista na direcção paralela à superfície dos eléctrodos (células do topo e base relativamente à célula central), bem como da localização das cargas imagem resultantes da polarização dos eléctrodos (células do lado direito e esquerdo relativamente à célula central).

Assim, quer no processo de injeção quer no processo de transporte de carga dentro da rede polimérica, o campo eléctrico local a actuar sobre essa carga ( $\vec{E}_{Local}$ ) é a soma do campo eléctrico externo aplicado ( $\vec{E}_{Ext.}$ ) e dos campos eléctricos resultantes da sua interacção com as restantes cargas presentes na rede polimérica ( $\vec{E}_q$ ), com as cargas imagem criadas nos eléctrodos ( $\vec{E}_{Imag.}$ ) e com as réplicas dessa carga na células vizinhas ( $\vec{E}_{Repl.}$ ):

$$\vec{E}_{Local} = \vec{E}_{Ext.} + \sum \vec{E}_q + \sum \vec{E}_{Imag.} + \sum \vec{E}_{Repl.} \quad (2.5)$$

O campo eléctrico criado pelas cargas imagem resulta do efeito de Schottky [106, 110, 111], tal como foi explicado na secção 2.4.2, sendo este calculado considerando que

existe uma carga de sinal oposto colocada do outro lado do eléctrodo a igual distância da sua superfície (ver Fig. 2.8). Na Fig. 2.8 é também possível ver a posição das cargas réplica nas células vizinhas. A razão da imposição desta condição fronteira periódica em torno da célula unitária deve-se ao efeito de longo alcance do campo eléctrico criado pelas cargas presentes no interior do filme polimérico, servindo para evitar os efeitos de fronteira perto das superfícies perpendiculares aos eléctrodos. Na ausência de outras cargas dentro da célula unitária, uma carga sente o efeito do campo criado por oito cargas réplica de igual sinal mais a influência de dezoito cargas imagem resultantes da polarização dos eléctrodos.

Após o cálculo do campo eléctrico local para a injeção de uma carga a partir do eléctrodo, calcula-se a frequência com que essa carga salta do eléctrodo para um segmento polimérico  $j$  é dada por:

$$w_{eléctrodo,j} = w_{0,inj} \times f(r_{eléctrodo,j}) \times g(\Delta E_{eléctrodo,j}) \times h(\theta) \quad (2.6)$$

O termo  $(w_{0,inj})$  representa a frequência de salto de uma carga do eléctrodo para um segmento conjugado do polímero na ausência de qualquer factor que possa afectar a injeção dessa carga. O segundo termo do lado direito da equação 2.6 representa a influência da distância de salto  $(r_{eléctrodo,j})$  sendo dado por:

$$f(r_{eléctrodo,j}) = \begin{cases} 1, & \text{para } r_{eléctrodo,j} \leq R_0 \\ \exp\left(-\frac{r_{eléctrodo,j}-R_0}{R_0}\right), & \text{para } r_{eléctrodo,j} > R_0 \end{cases} \quad (2.7)$$

onde  $R_0$  representa a distância mínima entre a superfície do eléctrodo e um segmento conjugado para a qual a taxa de injeção não decai exponencialmente com a distância de salto. A existência desta condição impõe-se pelo facto de poderem existir segmentos que se encontram tão próximos do eléctrodo que se podem considerar ligados quimicamente ao mesmo.

A dependência do processo de injeção com a temperatura é tida em conta incluindo no cálculo da taxa de injeção um terceiro termo  $(g(\Delta E_{eléctrodo,j}))$  que depende da altura da barreira de energia que a carga tem de transpor e da temperatura. Este termo é do tipo de Boltzmann, decrescendo exponencialmente com a altura da barreira de energia

$(\Delta E_{el\acute{e}ctrodo,j})$  existente entre o eléctrodo e o segmento conjugado, sendo dado por:

$$g(\Delta E_{el\acute{e}ctrodo,j}) = \begin{cases} 1, & \text{para } \Delta E_{el\acute{e}ctrodo,j} \leq 0 \\ \exp\left(-\frac{\Delta E_{el\acute{e}ctrodo,j}}{k_B T}\right), & \text{para } \Delta E_{el\acute{e}ctrodo,j} > 0 \end{cases} \quad (2.8)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzman,  $T$  é a temperatura do sistema e  $\Delta E_{el\acute{e}ctrodo,j}$  é calculada de modo análogo às equações 2.3 e 2.4 para lacunas e electrões, mas neste caso os valores do potencial de ionização ( $I_j$ ) e da afinidade electrónica ( $A_j$ ) são referentes ao segmento conjugado  $j$  para onde a carga vai saltar. O termo  $k_B T$  é a energia térmica e impõe a dependência da injecção de carga com a temperatura.

Como todos os processos electrónicos que envolvem cargas possuem uma dependência com a direcção e sentido do campo eléctrico local, no processo de injecção de carga nos segmentos conjugados a dependência da frequência de injecção de carga com a direcção e sentido do campo eléctrico local é dada pela seguinte expressão:

$$h(\theta) = \begin{cases} 0, & \text{para } \theta < -\frac{\pi}{2} \text{ ou } \theta > \frac{\pi}{2} \\ \cos(\theta), & \text{para } \theta \leq \frac{\pi}{2} \text{ ou } \theta \geq -\frac{\pi}{2} \end{cases} \quad (2.9)$$

onde  $\theta$  representa o ângulo que a direcção de salto faz com a direcção do campo eléctrico local.

À partida, uma carga pode ser injectada a partir do eléctrodo para qualquer posição dentro da amostra polimérica desde que essa posição lhe seja favorável. Contudo, devido à polarização do eléctrodo, tal como foi descrito na secção 2.4.2, a injecção de carga é fortemente limitada pelo efeito das cargas imagem. Este efeito é descrito pela Teoria de Onsager sobre a probabilidade de separação de um par de cargas de sinal oposto [131], em que a probabilidade de fuga a partir de uma determinada posição depende do campo eléctrico aplicado e campo eléctrico criado pela carga imagem, além da energia térmica.

No nosso modelo o efeito do retorno da carga ao eléctrodo, devido à conjugação dos factores descritos anteriormente é tido em conta. Assim, a injecção de carga para um dado segmento conjugado não se processa sempre que seja expectável que o campo eléctrico criado pela carga imagem seja suficientemente elevado para reduzir a barreira de energia na interface eléctrodo/semicondutor e possibilitar o seu retorno ao eléctrodo. Em termos computacionais isto acaba por se traduzir numa maior rapidez de execução das simulações.

No entanto, mesmo quando a condição anterior não se verifica e a carga é injectada na rede polimérica, a distribuição espacial de carga nessa rede pode permitir o retorno ao eléctrodo das cargas localizadas junto à sua superfície. Neste caso, é possível calcular a eficiência de injeção de carga que reflecte o efeito da distribuição espacial de carga junto ao eléctrodo na corrente de retorno. No nosso modelo a eficiência de injeção é calculada da seguinte forma:

$$\eta = \frac{J_{Inj.} - J_{Ret.}}{J_{Inj.}} \times 100\% \quad (2.10)$$

onde  $J_{Inj.}$  e  $J_{Ret.}$  são as densidades de corrente injectada e de retorno.

A probabilidade de uma carga ser injectada num determinado segmento conjugado do polímero é dada por:

$$p_j = \frac{w_{eléctrodo,j}}{\sum_{j=1,N} w_{eléctrodo,j}} \quad (2.11)$$

onde  $N$  é o número de segmentos junto ao eléctrodo e  $w_{eléctrodo,j}$  é a taxa de injeção de carga para cada um desses segmentos. A injeção de carga pode ocorrer para o segmento conjugado que apresente a probabilidade de injeção máxima.

## 2.5 Processo de Transporte de Carga

### 2.5.1 Modelos Microscópicos de Transporte de Carga em Semicondutores Orgânicos

É possível encontrar na literatura diversos modelos para explicar o transporte de carga à escala microscópica em dispositivos electrónicos poliméricos, como díodos emissores de luz ou transístores de efeito de campo. Devido à natureza dos polímeros conjugados, o transporte de carga nestes materiais ocorre devido ao salto das cargas entre estados localizados (isto é, entre segmentos conjugados das cadeias poliméricas).

Em 1956, Conwell [132] e Mott [133] propuseram pela primeira vez que o transporte de carga entre estados localizados ocorre quando uma carga ultrapassa a barreira de energia que os separa por absorção ou emissão de fonões, num processo conhecido por *hopping*.

Foi com base neste trabalho e no modelo de *hopping* desenvolvido por Miller e Abrahams [134], para um semiconductor com um baixo nível de dopagem, que Bässler

propôs, num artigo publicado em 1993 [34], o seu *Gaussian Disorder Model* (GDM). O modelo de Abrahams-Miller baseia-se no pressuposto que a probabilidade de uma carga saltar entre dois estados localizados e assistida por um fonão, é elevada.

O facto do semiconductor polimérico não constituir um sistema conjugado perfeito faz com que as cadeias conjugadas sejam vistas como um conjunto de segmentos conjugados, com comprimentos variáveis, ligados por dobras, torções ou defeitos químicos. A observação da existência de um espectro com a forma Gaussiana em materiais poliméricos [135] fez supor que o transporte de carga nesses materiais possa ocorrer numa distribuição de densidade de estados com a forma gaussiana (*Gaussian Density of States* ( $DOS_{Gauss.}$ )) [34], reflectindo desta forma a desordem energética presente neste tipo de materiais.

No GDM a taxa de salto de uma carga entre um estado ocupado  $i$  para um estado não ocupado  $j$  é dada por:

$$w_{ij,hop} = w_{0,hop} \times \exp(-2\gamma R_{ij}) \times \begin{cases} 1, & \text{para } E_j \leq E_i \\ \exp\left(-\frac{E_j - E_i}{k_B T}\right), & \text{para } E_j > E_i \end{cases} \quad (2.12)$$

onde a altura da barreira de energia é dada por  $(E_j - E_i)$  e  $R_{ij}$  é a distância entre eles. O factor  $w_{0,hop}$  representa a frequência de salto na ausência dos factores de ponderação que corresponde à frequência de vibração dos fonões. Na maioria das simulações este é um parâmetro ajustável. O  $\gamma$  é o comprimento inverso de localização e representa a sobreposição das funções de onda resultante da sua dependência exponencial com a distância.  $k_B$  representa a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura. O segundo termo no lado direito da equação 2.12 representa a probabilidade de salto por efeito de túnel e o terceiro termo tem em conta a dependência da densidade fonões com a temperatura. Os resultados obtidos no âmbito do GDM apenas permitem explicar os resultados experimentais obtidos para campos eléctricos elevados. Baseando-se no trabalho de Bäessler [34] e Gartstein [136], Novikov *et. al.* [122] propuseram um modelo onde se considera a existência de uma correlação entre as energias dos estados localizados vizinhos, em vez de atribuir um valor de energia a cada estado localizado retirado aleatoriamente da densidade de estados gaussiana ( $DOS_{Gauss.}$ ). O *Correlated Disorder Model* (CDM) proposto por Novikov, permite explicar os resultados experimentais da dependência da mobilidade de carga com o campo eléctrico aplicado para pequenas intensidades desse campo [137].

Apesar do trabalho desenvolvido por Bäessler ser um marco histórico no estudo teórico do transporte de carga em semicondutores poliméricos, propondo pela primeira vez

uma expressão analítica para a mobilidade dos portadores de carga que tem em conta a sua dependência com a temperatura e com a intensidade do campo eléctrico aplicado, este trabalho ignora a morfologia do polímero à nanoescala, o transporte de carga intramolecular, e não inclui explicitamente as propriedades moleculares do sistema em estudo. No entanto, este modelo permitiu o aparecimento de um conjunto de modelos, cada vez mais complexos, para a compreensão do funcionamento de dispositivos electrónicos orgânicos [138–140].

O Modelo Polarónico (MP) é um outro modelo microscópico que foi pela primeira vez aplicado a polímeros conjugados por Fesser *et. al* [33], e tem em conta a forte interacção electrão-fonão, ao contrário do GDM onde este efeito é ignorado. A injeção de uma carga numa cadeia polimérica leva à formação de uma quase-partícula, designada por polarão, que resulta do acoplamento entre a carga injectada e a vibração dos átomos da cadeia polimérica [89]. Neste modelo a taxa de salto de uma carga entre dois estados localizados baseia-se na Teoria de Marcus [141], sendo dada por:

$$w_{ij,hop} \propto \frac{1}{\sqrt{E_r T}} \times \exp \left( -\frac{(E_j - E_i + E_r)^2}{4E_r k_B T} \right) \quad (2.13)$$

onde  $E_r$  é a energia de reorganização intramolecular,  $(E_j - E_i)$  é a diferença de energia entre os estados localizados,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura do sistema.

A diferença entre o GDM e o MP está no facto de no GDM a energia necessária para ocorrer o salto de uma carga entre dois estados ser superior ao previsto no MP [34, 142]. No entanto, ambos os modelos foram desenvolvidos para estudar influência da temperatura e campo eléctrico aplicado na mobilidade dos portadores de carga em semicondutores orgânicos. A escolha de um ou outro modelo apenas depende do sistema orgânico em estudo, de forma a que os resultados obtidos com cada um dos modelos vão de encontro com os resultados obtidos em experiências para a determinação da mobilidade dos portadores de carga, não simulando por isso o funcionamento do dispositivo. É possível encontrar uma descrição mais detalhada de cada um destes modelos na referência [143].

Apesar de cada um destes modelos terem levado ao aparecimento de expressões analíticas que descrevem a mobilidade dos portadores de carga em diversos sistemas orgânicos, eles ignoram os processos de transporte de carga intramolecular no processo de transporte de carga. Além do mais, estes modelos não incluem explicitamente as propriedades do semiconductor polimérico e a sua morfologia, recorrendo para tal ao



ajuste de um conjunto de parâmetros. Torna-se pois necessário desenvolver um modelo que inclua todos os aspectos referidos anteriormente no processo de transporte de carga, bem como a competição do processo de transporte com outros processos físicos que estão na base do funcionamento de dispositivos electrónicos poliméricos.

### 2.5.2 Modelo Mesoscópico para o Transporte de Carga

Após ocorrer a injeção de carga dentro da rede polimérica, o campo eléctrico local dita o processo de transporte. Como o transporte de carga dentro da rede polimérica pode ocorrer ao longo dos segmentos conjugados (transporte de carga intramolecular) e entre segmentos conjugados diferentes (transporte de carga intermolecular), o Modelo Mesoscópico que será desenvolvido para simular o transporte de carga em polímeros conjugados, com diferentes morfologias e propriedades moleculares, terá por base o modelo proposto por Ramos *et. al.* [89, 129]. Neste modelo consideramos que.

Estudos teóricos, à escala atômística, sobre a injeção e o transporte de carga em segmentos conjugados de PPV e derivados de PPV, tendo em conta a influência do sinal do portador de carga, a influência da estrutura química do polímero e a presença de defeitos [89, 128, 144, 145] demonstraram que após a injeção de uma carga num segmento conjugado de uma cadeia polimérica ocorre a formação de uma quase-partícula electricamente carregada, conhecida por polarão, que tende a ficar localizada no centro do segmento na ausência de um campo eléctrico e que pode mover-se ao longo do segmento conjugado (transporte de carga intramolecular) sob acção de um campo eléctrico com uma determinada intensidade.

Para simplificação, a distribuição de carga do polarão é desprezada no nosso Modelo Mesoscópico e todas as cargas injectadas na rede polimérica são consideradas como pontuais. Quando uma carga é injectada num segmento conjugado, ela vai ocu-

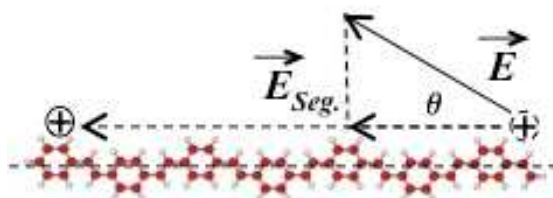


Figura 2.9: Projecção do campo eléctrico local na direcção do eixo molecular do segmento polimérico  $\vec{E}_{Seg.}$ .  $\theta$  representa o ângulo entre o eixo molecular do segmento conjugado e a direcção do campo eléctrico local.

par a posição central que é a posição energeticamente mais favorável. Contudo, se a

intensidade do campo eléctrico local na direcção do eixo molecular desse segmento for superior à do campo eléctrico necessário para ocorrer o transporte de carga intramolecular, a carga move-se para a extremidade do segmento favorecida por esse campo eléctrico (ver Fig. 2.9).

Tal como é mostrado na Fig. 2.9, o campo eléctrico na direcção do eixo molecular resulta da projecção do campo eléctrico local e, tal como foi visto anteriormente, este possui uma contribuição do campo eléctrico externo aplicado. Assim a contribuição do transporte intramolecular para o transporte de carga ao longo da rede polimérica vai depender da morfologia do polímero, ou seja, da orientação dos segmentos conjugados relativamente à superfície dos eléctrodos.

Tendo como base os valores obtidos por intermédio de cálculos atomísticos para a mobilidade intramolecular, o tempo de ocorrência deste evento, é dado por:

$$t_{intra.} = \frac{d}{\mu_{Intra.} \times E_{Seg.}} \quad (2.14)$$

onde  $d$  é a distância percorrida pela carga ao longo do segmento conjugado,  $\mu_{Intra.}$  é a mobilidade intramolecular de um electrão ou lacuna determinada por cálculos atomísticos, e  $E_{Seg.}$  representa a intensidade do campo eléctrico local na direcção do eixo molecular do segmento polimérico conjugado.

O processo de transporte intermolecular de carga entre dois segmentos conjugados  $i$  e  $j$  ocorre com uma taxa de salto dada por:

$$w_{ij,hop} = w_{0,hop} \times f(r_{i,j}) \times g(\Delta E_{i,j}) \times h(\theta) \quad (2.15)$$

Nesta situação o termo  $w_{0,hop.}$  corresponde à frequência máxima de salto de uma carga entre dois segmentos conjugados. No entanto, e tal como no processo de injeção de carga, o processo de transporte de carga intermolecular depende também de vários factores que iremos passar a descrever.

O termo  $f(r_{i,j})$  correspondente à influência da distância de salto no transporte de carga entre dois segmentos conjugados, sendo  $r_{i,j}$  a distância de salto entre eles. Após a injeção de carga num segmento conjugado, e tal como foi referido anteriormente, a carga pode ocupar a posição central do segmento conjugado ou uma das suas extremidades, dependendo da intensidade do campo eléctrico na direcção do eixo molecular do segmento conjugado. No nosso Modelo Mesoscópico, a carga pode saltar desta posição para qualquer monómero do segmento conjugado  $j$ , sendo a distância de salto dada pela

distância entre estas duas posições. O termo  $f(r_{i,j})$  é dado por:

$$f(r_{i,j}) = \begin{cases} 1, & \text{para } r_{i,j} \leq R_0 \\ \exp\left(-\frac{r_{i,j}-R_0}{R_0}\right), & \text{para } r_{i,j} > R_0 \end{cases} \quad (2.16)$$

onde  $R_0$  representa a distância entre dois segmentos conjugados a partir da qual a taxa de salto decai exponencialmente com a distância, supondo que não existe *cross-link* entre segmentos conjugados.

O termo  $g(\Delta E_{i,j})$  é do tipo Boltzmann, e tem em conta o efeito da altura da barreira de energia potencial que a carga tem de transpor para saltar entre segmentos. No caso do transporte de carga intermolecular, a barreira de energia ( $\Delta E_{i,j}$ ) inclui a diferença entre os valores do potencial de ionização ( $I$ ) ou afinidade electrónica ( $A$ ) dos segmentos conjugados entre os quais a carga salta, e a diferença de potencial eléctrico entre as posições de salto. Este termo é dado por:

$$g(\Delta E_{i,j}) = \begin{cases} 1, & \text{para } \Delta E_{i,j} \leq 0 \\ \exp\left(-\frac{\Delta E_{i,j}}{k_B T}\right), & \text{para } \Delta E_{i,j} > 0 \end{cases} \quad (2.17)$$

onde o termo  $k_B T$  é a energia térmica, tendo cada uma das constantes o significado descrito anteriormente.

Tal como no processo de injeção de carga, também no processo de transporte de carga intermolecular há uma dependência deste transporte com o ângulo que a direcção do campo eléctrico local faz relativamente à direcção de salto, sendo esta dependência dada por:

$$h(\theta) = \begin{cases} 0, & \text{para } \theta < -\frac{\pi}{2} \text{ ou } \theta > \frac{\pi}{2} \\ \cos(\theta), & \text{para } \theta \leq \frac{\pi}{2} \text{ ou } \theta \geq -\frac{\pi}{2} \end{cases} \quad (2.18)$$

onde  $\theta$  representa o ângulo que a direcção de salto faz com a direcção do campo eléctrico local, não sendo permitido o transporte de carga no sentido oposto ao campo.

A probabilidade de uma carga saltar da posição  $i$  para um monómero dos segmentos poliméricos vizinhos  $j$  é dada por:

$$p_j = \frac{w_{i,j}}{\sum_{j=1,N} w_{i,j}} \quad (2.19)$$

onde  $w_{i,j}$  é a taxa de salto para cada uma das  $N$  posições finais de salto possíveis. A

posição final que a carga pode ocupar é aquela que apresenta a taxa de probabilidade de salto máxima.

### 2.5.3 Determinação da Mobilidade dos Portadores de Carga

A determinação da mobilidade dos portadores de carga ( $\mu$ ) a partir da variação da densidade de corrente ( $J$ ) em função do campo eléctrico aplicado ( $E_{Ext.}$ ) pode ser facilmente conseguida a partir da Lei de Mott-Gurney [58, 146], pois esta lei é válida para semicondutores intrínsecos, no qual o transporte de carga ocorre na ausência de *traps*, o que corresponde às condições de simulação consideradas neste trabalho. Além do mais, esta lei pressupõe que a mobilidade dos portadores de carga seja baixa e que a injeção de carga exceda a capacidade de acumulação de carga do semiconductor, ou seja a existência de contactos óhmicos nas interfaces eléctrodo/polímero [105]. Nestas condições de funcionamento do dispositivo, a densidade de corrente que atravessa o dispositivo é limitada pela distribuição espacial de carga (*Space-Charge Limited Current (SCLC)*), sendo a densidade de corrente dada por [146]:

$$J = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{U^2}{L^3} \quad (2.20)$$

onde  $\epsilon_0 \epsilon_r$  é a constante dieléctrica do meio,  $U$  é a diferença de potencial aplicada entre os eléctrodos,  $L$  a espessura do filme semiconductor e  $\mu$  a mobilidade dos portadores de carga. É também possível encontrar na referência [146] a dedução desta equação e respectivas variantes.

A partir da Eq. 2.20 é possível extrair facilmente a mobilidade dos portadores de carga, quer a partir dos resultados das simulações quer a partir de medições experimentais [147–150], mesmo na situação em a mobilidade apresenta uma dependência com o campo eléctrico aplicado [151]. Neste último caso, e para a maioria dos semicondutores poliméricos, verifica-se que a variação da mobilidade dos portadores de carga ( $\mu$ ) com o campo eléctrico aplicado ( $E_{Ext.}$ ) respeita a Lei de Poole-Frenkel,  $\ln \mu \sim S \sqrt{E_{Ext.}}$ , onde  $S$  é um parâmetro ajustável [106] para um amplo intervalo de intensidades do campo eléctrico aplicado.

## 2.6 Processo de Difusão de Excitões

### 2.6.1 Dinâmica dos Excitões Singuleto

O aumento da eficiência de dispositivos optoelectrónicos orgânicos baseados em materiais poliméricos passa pela compreensão da dinâmica de excitões neste tipo de materiais. O processo de excitação por absorção de fotões ou recombinação de carga leva à presença de um conjunto de estados excitados, cuja fotofísica do dispositivo depende da interacção entre os segmentos conjugados [74], o que torna a modelação da dinâmica de excitões em sistemas poliméricos uma tarefa complexa. No caso dos díodos poliméricos emissores de luz (DPEL), a recombinação de carga leva à formação de estados excitados singuleto e tripleto, cuja razão de formação é limitada pelo estado de *spin* dos portadores de carga, podendo ocorrer converção entre esses estados [2]. No entanto, é a dinâmica dos excitões singuleto dentro do filme polimérico que acaba por ditar a eficiência do dispositivo. No caso das células fotovoltaicas orgânicas (CFO) com uma componente polimérica, a absorção de um fotão pode levar à formação de um estado excitado singuleto num segmento de uma cadeia polimérica. A difusão do excitão em direcção a uma interface doador-aceitador é fundamental para uma eficiente dissociação do mesmo num par de cargas de sinal oposto, contribuindo desta forma para o efeito fotovoltaico.

Em qualquer um destes dispositivos, e tal como já foi referido anteriormente, é frequente recorrer-se à manipulação da estrutura química do polímero, por adição de grupos laterais, para aumentar a sua eficiência. Em termos da fotofísica do dispositivo, esta alteração leva a um aumento ou diminuição do hiato de energia entre a HOMO e a LUMO no polímero e, consequentemente, à alteração dos espectros de absorção e emissão de radiação. Uma outra implicação da adição de grupos laterais é facilitar as condições de deposição, como por exemplo através do ajuste do tipo de solvente a utilizar, o que acarreta alterações na morfologia do polímero à nanoescala tomando como exemplo o caso dos derivados de PPV, o poli(2-metoxi-5-(3,7-dimetiloctiloxi)-1,4-fenileno vinileno) (MDMO-PPV) e poli[2-metoxi,5-(2-etil-hexiloxi)-para-fenileno vinileno] (MEH-PPV) em que a sua estrutura à nanoescala depende das condições de deposição do polímero [55, 56, 74, 84, 152]. Estas alterações acabam por influenciar a dinâmica de difusão de excitões à nanoescala e, no final, a eficiência do dispositivo em que são utilizados estes polímeros.

Quer nos díodos poliméricos emissores de luz quer nas células fotovoltaicas orgânicas, é a dinâmica dos excitões singuleto que é responsável pela sua eficiência,

tornando-se clara a necessidade de compreender de que forma esta dinâmica é afectada pela morfologia do polímero à nanoescala e pelas suas propriedades moleculares. Neste sentido, vamos focar o nosso estudo na dinâmica dos excitões intramoleculares singuleto desenvolvendo um modelo à escala mesoscópica, que sua como parâmetros resultados obtidos à escala atomística, para compreender de que forma estes dois factores afectam essa dinâmica.

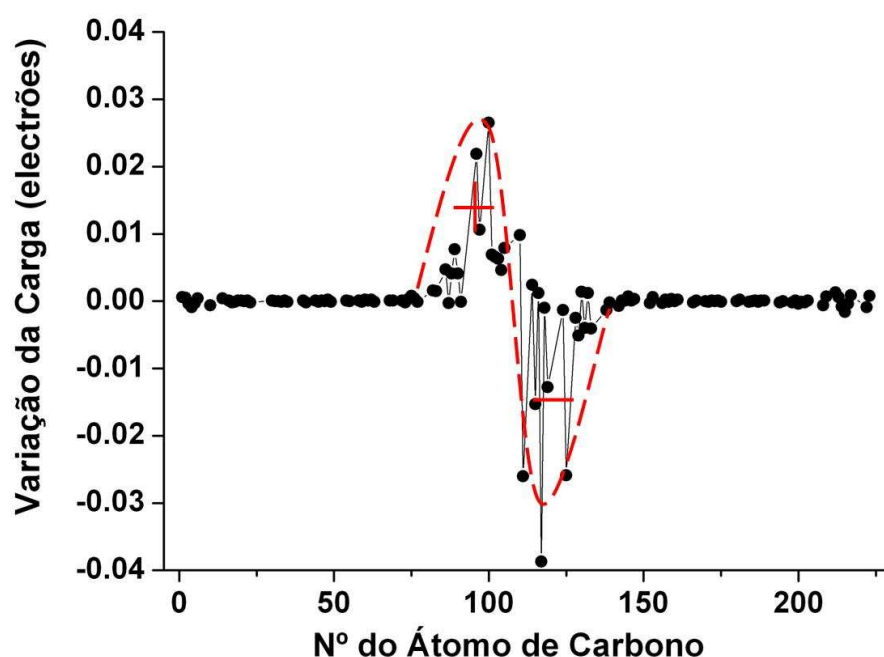


Figura 2.10: Variação da carga atômica de Mulliken nos átomos de carbono de uma cadeia de PPV com 16 monómeros relativamente ao estado fundamental, induzida pela formação de um excitão do tipo singuleto. A figura foi adaptada da ref. [130]. A linha a tracejado assim como as linhas que unem os símbolos que representam as cargas apenas servem como guia.

A dinâmica de difusão de excitões do tipo singuleto em sistemas poliméricos pode ocorrer pela transferência de energia do excitão (*Excitation Energy Transfer* (EET)) através da interacção coulombiana dipolo-dipolo, sem que ocorra emissão radiativa entre os dois cromóforos. Este tipo de transferência de energia é conhecido por Mecanismo de Förster [68], e caracteriza-se por ser uma interacção de longo alcance, sendo possível encontrar na literatura inúmeras referências que apontam este mecanismo como sendo o responsável pela dinâmica de excitões singuleto em sistemas poliméricos [153–157].

A transferência de energia pelo Mecanismo de Förster tem subjacente a existência

de uma distribuição dipolar de carga quando se forma o estado excitado (excitação do tipo Frenkel [72, 158]), o que foi confirmado teoricamente por Ramos *et. al.* [130] no estudo de estados excitados do tipo singuleto em segmentos conjugados de cadeias poliméricas. Na Fig. 2.10 podemos ver que a distribuição de carga nos átomos de carbono do esqueleto da cadeia polimérica assemelha-se a uma distribuição dipolar.

É condição necessária para a validade deste mecanismo a existência de uma sobreposição entre os espectros do cromóforo onde se encontra o excitão, conhecido por doador (*D*), o cromóforo que recebe o excitão, conhecido por aceitador (*A*), dependendo a taxa de transferência do excitão da orientação relativa entre o doador e o aceitador e da distância que os separa.

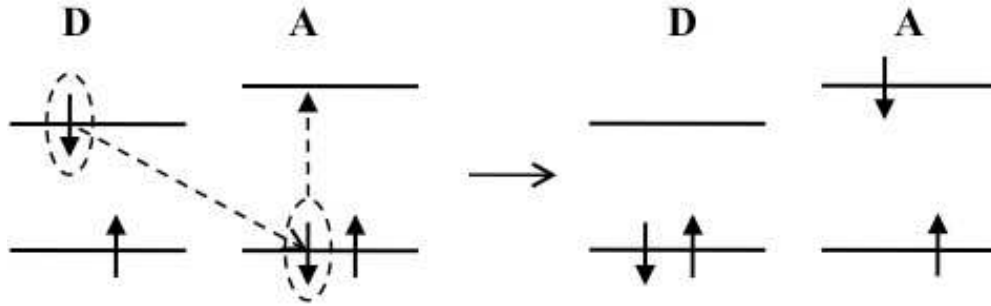


Figura 2.11: Interação dipolo-dipolo entre o doador e o aceitador.

No Mecanismo de Förster, a transferência de energia, por interação dipolo-dipolo, entre o doador e o aceitador ocorre quando o electrão que se encontra no estado excitado no doador retorna ao estado fundamental e um electrão do aceitador é promovido simultaneamente a um estado excitado (Fig. 2.11) [159]. A taxa de transferência de energia por interação dipolo-dipolo dada por:

$$k_T^{dipolo-dipolo} = -\frac{1}{\tau_D^0} \left( \frac{R_0}{r} \right)^6 \quad (2.21)$$

onde  $\tau_D^0$  é o tempo de vida do estado excitado ou tempo de vida do excitão na ausência de transferência,  $r$  a distância entre o doador e o aceitador e  $R_0$  é o raio de Förster (isto é, a distância entre o *D* e o *A* para a qual a probabilidade de transferência do excitão e o decaimento do mesmo se igualam).  $R_0$  é determinado a partir de dados espectroscópicos, sendo dado por:

$$R_0^6 = -\frac{9000(\ln 10)\kappa^2\Phi_D^0}{128\pi^5 N_A n^4} \int_0^\infty I_D(\lambda)\epsilon_A(\lambda)\lambda^4 d\lambda. \quad (2.22)$$

onde  $\kappa^2$  é o factor orientacional,  $\Phi_D^0$  é o rendimento quântico de fluorescência do doador na ausência de transferência de energia,  $n$  é o índice de refração para o comprimento de onda ( $\lambda$ ) onde a sobreposição espectral é significativa,  $I_D(\lambda)$  é o espectro normalizado de fluorescência do doador, e  $\epsilon_A(\lambda)$  é o coeficiente de absorção do aceitador. Como se torna claro, no formalismo de Förster a transferência de energia depende não só à distância entre o doador e o aceitador mas também da orientação relativa dos dipolos no doador e no aceitador, ou seja, é sensível à orientação relativa dos segmentos conjugados das cadeias poliméricas, o que é expresso pela amplitude de valores que  $\kappa^2$  pode tomar. O factor orientacional é dado por:

$$\kappa^2 = \cos \theta_{D-A} - 3 \cos \theta_D \cos \theta_A \quad (2.23)$$

onde  $\theta_{D-A}$  é o ângulo que o dipolo no doador faz com o dipolo no aceitador e  $\theta_{D(A)}$  é o ângulo que o dipolo no doador (aceitador) faz com o vector que une os dois cromóforos. A Fig. 2.12 ilustra os valores possíveis que  $\kappa^2$  pode tomar, variando entre 0 e 4.

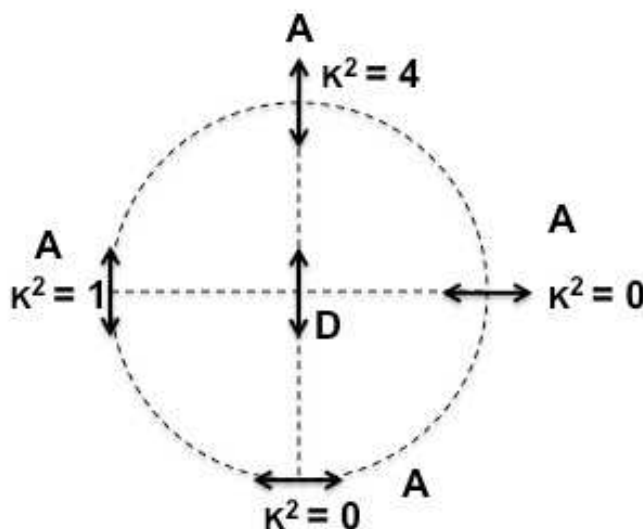


Figura 2.12: Diagrama das possíveis orientações relativas entre os eixos moleculares dos cromóforos doador (D) e aceitador (A) no plano, assim como os valores possíveis que o factor orientacional pode tomar. Figura adaptada da ref. [159]

## 2.6.2 Modelos Existentes para o Estudo da Dinâmica de Excitações

A compreensão da dinâmica de excitações em sistemas poliméricos passa sobretudo por estudar em que medida diversos factores afectam a sua migração, como a morfologia



do polímero à nanoescala, a sua estrutura química ou a presença de centros de extinção de excitões.

A determinação de grandezas como o comprimento médio de difusão dos excitões ( $L_D$ ), o seu tempo médio de vida ou o coeficiente de difusão ( $D$ ), é possível recorrendo a dados experimentais.

O estudo da dinâmica de excitões em sistemas poliméricos, nomeadamente no PPV, iniciou-se com os trabalhos realizados por Yan *et. al.* [160] sobre o efeito de defeitos que ocorrem nas cadeias poliméricas na extinção dos excitões, aos quais se seguiram trabalhos realizados por Haugeneder *et. al.* [161] e Theander *et. al.* [162]. O trabalho realizado por estes últimos utilizava um modelo macroscópico que considera uma distribuição contínua e unidimensional de excitões dentro da camada polimérica, onde a sua migração ocorre por um processo difusivo de zonas de maior concentração de excitões para zonas com menor concentração, resultante da extinção dos excitões por interacção com uma interface.

Utilizando o mesmo modelo Markov *et. al.* [64, 163, 164] estudaram a dinâmica de excitões num sistema binário constituído por um derivado de PPV na presença de uma interface bem definida formada por um derivado do fulereno, permitindo uma determinação mais precisa dos valores do comprimento de difusão ( $L_D$ ) e do coeficiente de difusão ( $D$ ) dos excitões que os trabalhos precedentes. Neste trabalho o comprimento de difusão dos excitões é obtido por intermédio de um ajuste dos resultados do modelo aos valores experimentais da eficiência de extinção dos excitões formados no filme polimérico de espessura variável.

Apesar destes modelos macroscópicos permitirem estimar os valores do comprimento e coeficiente de difusão de excitões em sistemas poliméricos conjugados, eles não só desprezam as especificidades da morfologia do polímero à nanoescala como não estabelecem uma relação directa entre a estrutura química do polímero e as referidas grandezas.

Utilizando um microscópio electrónico de efeito de túnel, demonstrou-se que a intensidade da electroluminescência é não uniforme em filmes de um derivado de PPV [165], sendo estes resultados indicativos da influência da nanoestrutura do filme polimérico na dinâmica dos excitões a qual, em boa medida, é influenciada pelas condições de deposição do filme polimérico, o que foi recentemente demonstrado por Rim *et. al.* [166] sobre o efeito do empacotamento das cadeias poliméricas no comprimento de difusão dos excitões. Por outro lado, estudos sobre a cinética de aniquilação de excitões singuleto-singuleto e singuleto-triplete sugerem que a dinâmica de excitões apenas pode ser interpretada considerando um movimento tridimensional dos excitões [167].

O estudo teórico da migração de excitações em sistemas poliméricos, à nanoescala, pode ser facilmente realizado utilizando um método dinâmico de Monte Carlo. Scheidler *et. al.* [67] foram os primeiros a estudar a dinâmica de excitações em sistemas poliméricos utilizando tal abordagem. O modelo proposto baseia-se no modelo desenvolvido anteriormente por Bässler [34] para o transporte de carga em semicondutores orgânicos amorfos, onde a migração dos excitações ocorre por um processo de *hopping* num sistema com uma densidade de estados de energia que apresenta uma distribuição gaussiana. Neste modelo, a taxa de salto dos excitações baseia-se no formalismo de Förster, apresentando a seguinte forma:

$$w_{ij,dip-dip} = w_{0,dip-dip} \left( \frac{R_0}{r_{i,j}} \right)^6 \begin{cases} 1 & \text{para } \Delta E_{i,j} \leq 0 \\ \exp \left( -\frac{\Delta E_{i,j}}{k_B T} \right) & \text{para } \Delta E_{i,j} > 0 \end{cases} \quad (2.24)$$

onde  $w_{0,dip-dip}$  é a frequência máxima de salto do excitão,  $r_{i,j}$  é a distância entre as posições de salto,  $R_0$  é o raio de localização do excitão e  $\Delta E_{i,j}$  é a barreira de energia para o salto do excitão entre as posições  $i$  e  $j$ . Este modelo permitiu iniciar o estudo do comportamento dos excitações em sistemas poliméricos à nanoescala e fazer uma primeira estimativa dos efeitos do campo eléctrico externo e da presença de defeitos na extinção dos excitações. No entanto, este modelo ignora o efeito da morfologia do polímero à nanoescala no processo migratório dos excitações e a desordem energética é ajustada de forma a que os resultados obtidos com o modelo sejam idênticos aos observados experimentalmente, não incluindo claramente nenhuma propriedade do polímero conjugado.

Seguindo uma abordagem idêntica Watkins *et. al.* [168] desenvolveram um modelo que inclui a nanoestrutura das células fotovoltaicas orgânicas, para estudar o efeito da presença das interfaces de materiais orgânicos com diferentes propriedades moleculares na dissociação dos excitações. Contudo, o movimento dos excitações neste modelo é interpretado como ocorrendo entre estados localizados, negligenciando o efeito orientacional dos cromóforos no movimento dos excitações. Este efeito não pode ser ignorado tendo em conta as evidências experimentais que demonstram a possibilidade de emissão de luz polarizada a partir de filmes poliméricos [169, 170], o que é indicativo de que a orientação dos cromóforos influencia o processo difusivo dos excitações.

Estes factos experimentais levaram a que Ahn *et. al.* [171] desenvolvessem um modelo unidimensional para a migração dos excitações, baseado no formalismo de Förster, e que tem em conta o efeito da desordem orientacional dos cromóforos no processo de difusão dos excitações. Apesar de ser um modelo bastante sofisticado, ele não tem em

conta a desordem espacial tridimensional resultante da distribuição de cromóforos na rede polimérica, e os valores da energia do excitão são incluídos nas frequências de emissão do doador e absorção do aceitador, obedecendo a uma distribuição gaussiana, sendo por isso um parâmetro ajustável.

Apesar de ter existido uma grande evolução nos modelos microscópicos para a simulação da dinâmica de excitões em sistemas poliméricos, eles continuam a basear-se num conjunto de parâmetros ajustáveis, não incluindo explicitamente as propriedades moleculares do polímero, nomeadamente a dependência da energia do excitão com o comprimento do cromóforo, e a influência da morfologia do polímero à nanoescala, sendo por isso necessário o desenvolvimento de um modelo que tenha em conta estes dois factores na dinâmica de excitões em sistemas poliméricos.

### 2.6.3 Modelo Mesoscópico para a Dinâmica dos Excitões Singuleto

O modelo proposto por nós para simular a difusão dos excitões singuleto em sistemas poliméricos é baseado no Formalismo de Förster e numa generalização do método de Monte Carlo. Este modelo tem em conta não só os resultados obtidos à escala atômica para a energia de um excitão singuleto em segmentos poliméricos conjugados com diferentes comprimentos, mas também a anisotropia inerente à morfologia do polímero à nanoescala.

No nosso modelo foram efectuadas as seguintes aproximações:

- i. Na modelação da migração dos excitões singuleto é ignorado o tempo de relaxação intramolecular uma vez que este ocorre numa escala temporal inferior a 20 ps [67], que é muito inferior ao tempo de permanência de um excitão num segmento conjugado ( $3.3 \times 10^{-11}$ s) [172];
- ii. Considera-se que há uma boa sobreposição espectral entre o doador e aceitador, sendo esta independente da energia do excitão, uma vez que os cromóforos apresentam estruturas químicas idênticas;
- iii. Apenas há a formação e difusão de excitões singuleto intramoleculares;
- iv. A densidade de excitões criados é inferior a  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  [172], que corresponde ao valor a partir do qual temos que ter em conta o processo de aniquilação dos excitões singuleto-singuleto na sua dinâmica;

Na modelação da dinâmica de excitões apenas é apenas considerado o momento a partir do qual o excitão é formado num segmento polimérico conjugado. O decaimento

radiativo do excitão com a emissão de um fóton e a probabilidade de absorção de um fóton por um segmento conjugado são negligenciados, sendo atribuído um tempo de vida intrínseco ( $t_{exc.}$ ) ao excitão formado dado por:

$$t_{exc.} = -\frac{\log X}{w_{0,exc.}} \quad (2.25)$$

onde  $X$  é um número aleatório entre 0 e 1, e  $w_{0,exc.}$  é a taxa de decaimento radiativo que representa a probabilidade de decaimento do excitão por unidade de tempo. O valor de  $w_{0,exc.}$  usado na obtenção dos resultados apresentados no *Capítulo 5* foi de  $1 \times 10^9 \text{s}^{-1}$  [173]. O movimento dos excitões na rede polimérica ocorre por um mecanismo de *hopping*, onde a taxa de transição do excitão entre dois segmentos poliméricos conjugados é dada por:

$$w_{ij,dip-dip} = w_{0,dip-dip} \times f(r_{i,j}) \times g(\Delta E_{i,j}) \quad (2.26)$$

O primeiro termo ( $w_{0,dip-dip}$ ) representa a frequência com que um excitão poderá saltar entre dois segmentos conjugados e é proporcional ao tempo de permanência do excitão no cromóforo doador. Na ausência de outros factores que afectam o movimento do excitão entre segmentos conjugados, este termo representa a taxa de salto. O segundo termo do lado direito da Eq. 2.26 representa a influência da distância entre os segmentos conjugados na taxa de salto do excitão, sendo dado por:

$$f(r_{i,j}) = \begin{cases} 1 & \text{para } r_{i,j} \leq R \\ \left(\frac{R}{r_{i,j}}\right)^6 & \text{para } r_{i,j} > R \end{cases} \quad (2.27)$$

No nosso modelo introduzimos factores semelhantes àqueles que controlam a difusão de excitões por um mecanismo do tipo de Förster, dependendo a taxa de salto de um excitão entre dois segmentos conjugados da distância entre eles para uma distância superior a ( $R$ ). O valor de  $R$  depende da orientação relativa dos momentos dipolares do excitão quando este salta do doador para o aceitador, ou seja, depende da orientação relativa dos eixos moleculares dos cromóforos, sendo dado por:

$$R^6 = R_0^6 \times [\cos \theta_{i,j} - 3 \cos \theta_i \cos \theta_j] \quad (2.28)$$

onde  $R_0$  é a separação entre as cargas no dipolo associado ao excitão singuleto intra-

molecular,  $\theta_{i,j}$  é o ângulo entre os eixos moleculares dos segmentos conjugados  $i$  e  $j$ , e  $\theta_{i(j)}$  é o ângulo entre o eixo molecular do segmento conjugado  $i(j)$  e a direcção de salto que os une. Convém realçar que neste modelo  $R$  não possui o mesmo significado que o raio de Förster, uma vez que este último é determinado à escala macroscópica e o modelo que propomos é à escala nanométrica.

Uma das condições para a validade do mecanismo de Förster é a existência da sobreposição espectral entre o doador e o aceitador, sendo vários os resultados experimentais que evidenciam uma dependência do espectro de fotoluminescência com a temperatura [174]. Tal efeito acaba por se reflectir na difusão dos excitões e, como tal, o valor do comprimento de difusão varia com a temperatura [175]. Num material polimérico com cromóforos cujas estruturas químicas são idênticas a sobreposição espectral está garantida, contudo a influência da temperatura na taxa de transição é dada pelo terceiro termo da Eq. 2.26, que é do tipo de Boltzmann, diminuindo exponencialmente com a altura da barreira de energia ( $\Delta E_{ij}$ ) que um excitão tem de ultrapassar quando salta do doador para o aceitador. Este termo é dado por:

$$g(\Delta E_{i,j}) = \begin{cases} 1, & \text{para } \Delta E_{i,j} \leq 0 \\ \exp - \left( \frac{\Delta E_{i,j}}{k_B T} \right), & \text{para } \Delta E_{i,j} > 0 \end{cases} \quad (2.29)$$

$\Delta E_{i,j}$  é obtido a partir de cálculos atomísticos, usando o método de cálculo descrito detalhadamente na referência [89], considerando não só a estrutura química dos segmentos poliméricos conjugados envolvidos na transição dos excitões, bem como a dependência da barreira de energia com o comprimento dos segmentos conjugados.  $k_B T$  é a energia térmica, e as constantes têm o significado apresentado anteriormente.

Para cada excitão criado dentro do sistema polimérico, a probabilidade desse excitão saltar entre o segmento conjugado  $i$  e o segmento conjugado  $j$  é dado por:

$$p_j = \frac{w_{ij,dip-dip}}{\sum_{j=1,N} w_{ij,dip-dip}} \quad (2.30)$$

onde  $N$  é o número de segmentos vizinhos e  $w_{ij,dip-dip}$  é a taxa de transição para cada um deles.

Pela monitorização da evolução temporal dos excitões dentro da amostra polimérica é possível contabilizar o decaimento dos excitões ao longo do tempo. Este decaimento é proporcional às medições de fotoluminescência realizadas experimentalmente e, com um ajuste adequado, é possível retirar o tempo médio de vida dos excitões ( $\tau_0$ ). Por

definição, o comprimento de difusão dos excitões ( $L_D$ ) é a distância que os excitões percorrem dentro da rede polimérica durante o seu tempo de vida [58]. No nosso modelo este valor é obtido tendo em conta a distância média,  $\langle L_D \rangle$ , percorrida pelos excitões durante o seu tempo de vida, sendo esta dada por:

$$\langle L_D \rangle = \frac{\sum_{i=1,N} L_i}{N} \quad (2.31)$$

sendo  $N$  o número de excitões formados na rede polimérica e  $L_i$  a distância percorrida por cada um deles. O coeficiente de difusão  $D$  dos excitões é obtido através da equação:

$$D = \frac{\langle L_D \rangle^2}{\tau_0} \quad (2.32)$$

## 2.7 Descrição dos Algoritmos de Simulação

Para modelar os processos de injeção de carga, transporte, recombinação e recolha pelo eléctrodo oposto ao da injeção, assim como a retenção da mesma dentro da rede polimérica, bem como os processos de formação, migração e decaimento dos excitões, desenvolvemos dois algoritmos designados por DIODO e PHOTO. Estes algoritmos baseiam-se num método Dinâmico de Monte Carlo que permitem seguir a evolução temporal dos processos físicos no nosso Modelo Mesoscópico, e que estão na base do funcionamento de díodos poliméricos e células fotovoltaicas orgânicas, bem como a competição entre eles.

As Fig. 2.13 e 2.14 mostram os organogramas dos dois algoritmos. Estes algoritmos são baseados no Método da Primeira Reacção [176] onde a evolução temporal da simulação é seguida contabilizando o tempo de ocorrência dos diversos eventos associados às cargas ou excitões. O evento que é executado em cada iteração é aquele que apresenta o menor tempo de ocorrência. O tempo de ocorrência inicial de cada evento é dado por:

$$t_{evento} = -\frac{\log X}{w} \quad (2.33)$$

onde  $X$  é um número aleatório retirado de uma distribuição uniforme de número aleatórios no intervalo  $[0, 1]$  e  $w$  corresponde à frequência de ocorrência de um determinado evento, podendo tomar o valor dado pelas equações 2.6, 2.15 e 2.26 consoante se trate de uma carga ou excitão.

Para cada iteração é feita uma listagem por ordem crescente dos tempos de ocor-

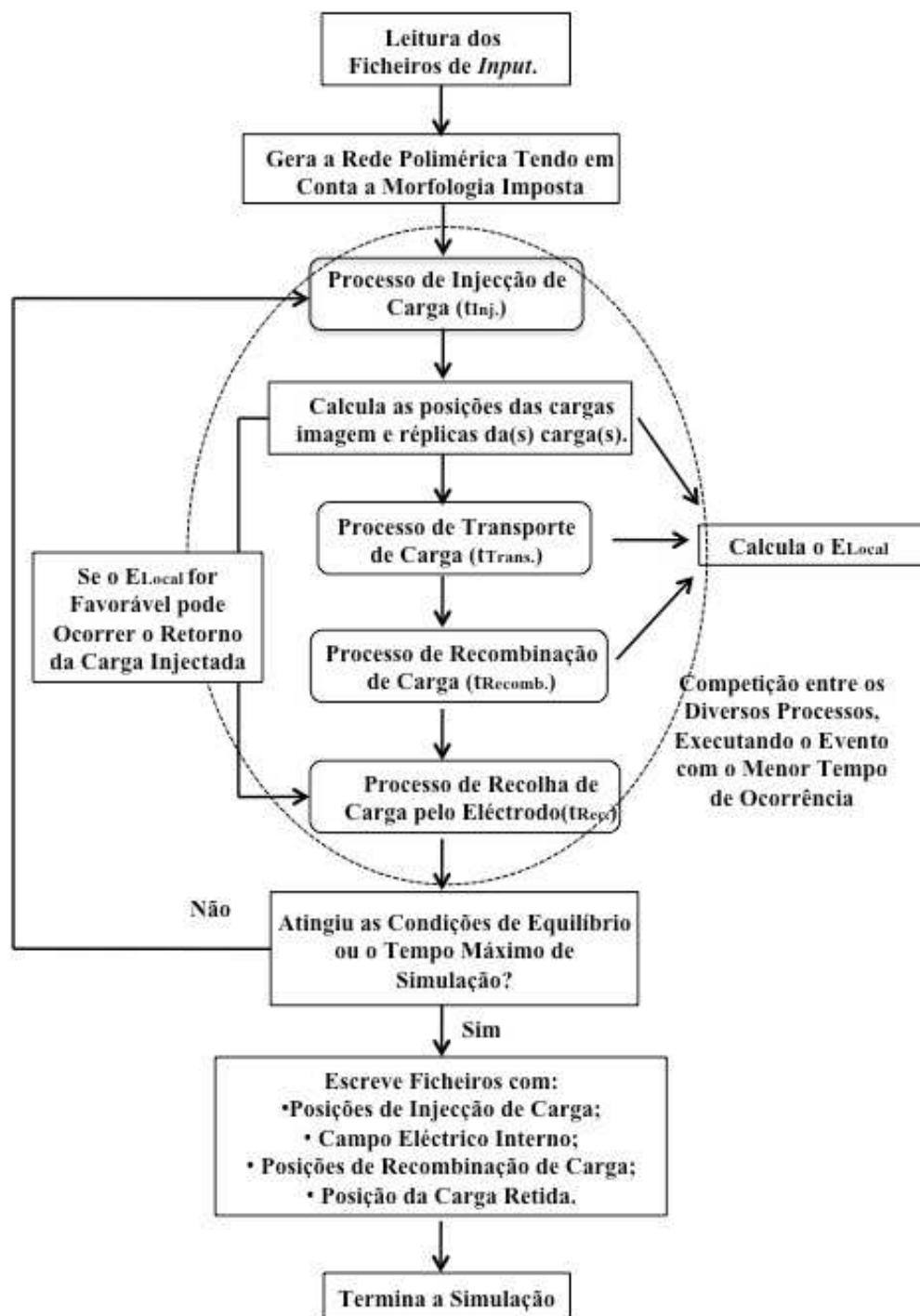


Figura 2.13: Organograma dos diversos processos físicos considerados no algoritmo para a simulação do funcionamento de díodos poliméricos e implementado no código DIODO.

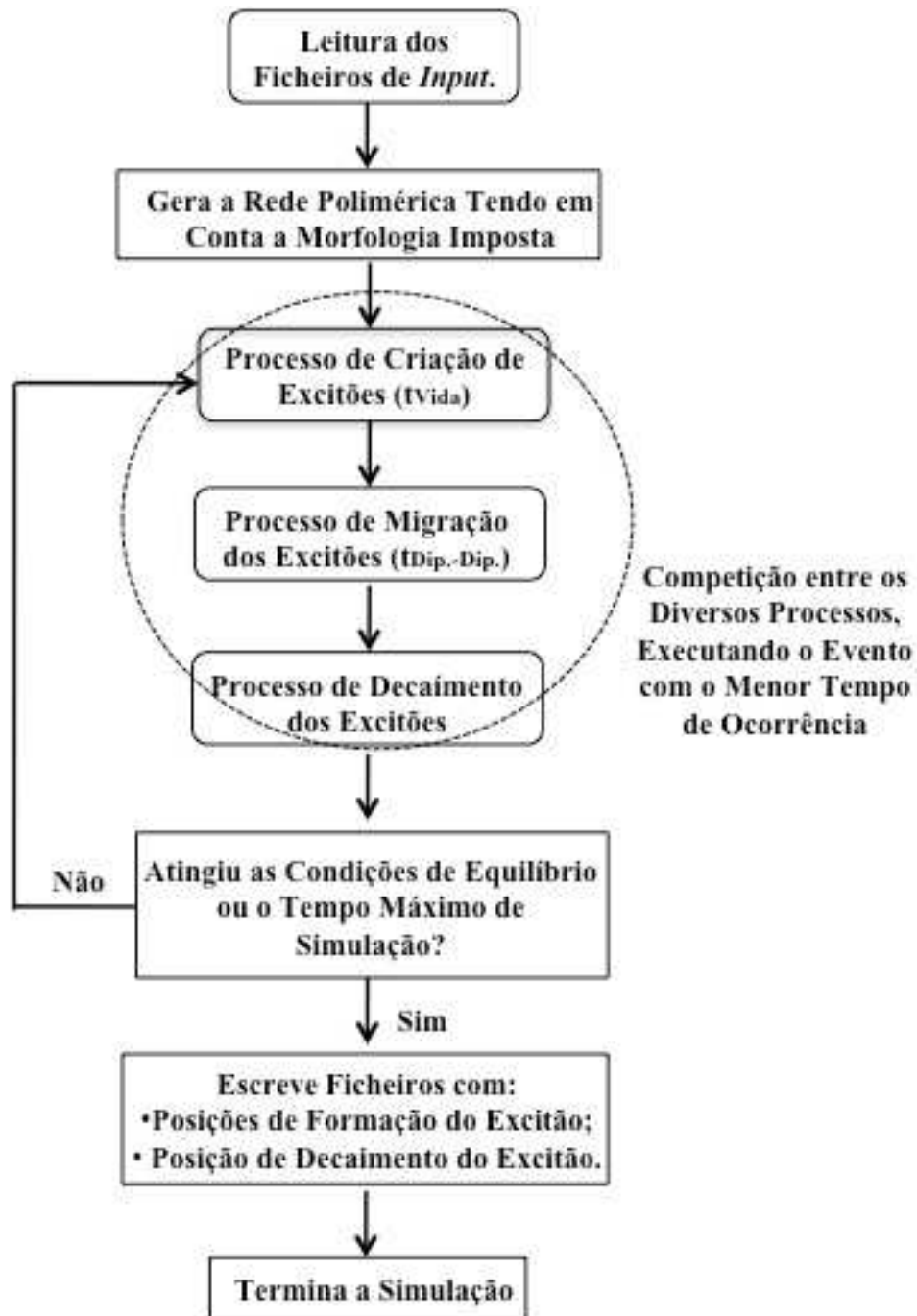


Figura 2.14: Organograma dos diversos processos físicos considerados no algoritmo para a simulação da difusão de excitões em sistemas poliméricos e implementado no código PHOTO.



rência dos diversos eventos. Em cada iteração  $i$  é executado o evento com o menor tempo de ocorrência e este tempo constituirá o passo temporal na evolução da simulação ( $\Delta t = t_{evento}$ ), que após ser somado ao tempo de simulação da iteração anterior  $t_{i-1}$  é subtraído ao tempo de ocorrência todos os eventos que constam da lista. O tempo de simulação é dado por:

$$t_{simulação, i} = t_{simulação, i-1} + \Delta t \quad (2.34)$$

Sempre que uma carga é injectada ou ocorre o seu transporte, é-lhe associado um conjunto de novos eventos que são inseridos na lista, acontecendo o mesmo na simulação da dinâmica de excitações. Quando uma carga é recolhida pelo eléctrodo oposto ao da injeção ou ocorre recombinação com uma carga de sinal oposto, todos os eventos associados a esta carga são removidos da lista, acontecendo o mesmo ao excitação quando este decai. Durante a simulação é monitorizado o percurso efectuado por cada carga ou excitação entre os segmentos conjugados que constituem a rede polimérica.



## Capítulo 3

# Modelação do Funcionamento de Díodos Poliméricos Unipolares

### 3.1 Introdução

São vários os dispositivos electrónicos e optoelectrónicos que utilizam como componente activa polímeros conjugados [57, 74, 177] tendo em comum o facto do polímero ser depositado em solução sobre um dos eléctrodos e após a formação do filme polimérico semiconductor, por evaporação do solvente, se proceder à deposição do segundo eléctrodo. Devido à natureza do polímero, este tende a apresentar uma morfologia à nanoescala muito própria junto às interfaces eléctrodo/polímero além destas serem assimétricas devido à forma como os eléctrodos são depositados [19, 22].

Os primeiros trabalhos experimentais para compreender o funcionamento destes dispositivos, começaram com trabalhos em que se estudou o processo de transporte de carga nos semicondutores poliméricos baseados em experiências de *Time-of-Flight* (TOF) e em díodos poliméricos. Estes trabalhos incidiram essencialmente na determinação da mobilidade de electrões e lacunas, o que rapidamente sugeriu que o mecanismo de transporte de carga em polímeros conjugados é diferente do que, até então, era utilizado para explicar o transporte de carga em semicondutores inorgânicos [58].

Em termos teóricos, os primeiros trabalhos para compreender o mecanismo de transporte de carga em semicondutores orgânicos foram iniciados por Bäessler [34] e Novikov [122], os quais desenvolveram modelos microscópicos para simular experiências de TOF. Nestes modelos, eram ajustados um conjunto de parâmetros de forma a que os resultados obtidos para os valores da mobilidade dos portadores de carga em

semicondutores orgânicos reproduzissem os valores obtidos experimentalmente, tendo em conta a dependência da mobilidade com a intensidade do campo eléctrico aplicado e a temperatura. No entanto, estes modelos não explicavam o funcionamento do diodo polimérico, tornando-se desde logo claro que a influência da interface entre o semicondutor polimérico e os eléctrodos é um dos factores que controlam o seu funcionamento. O desempenho deste tipo de dispositivos depende não só do tipo de eléctrodos utilizados, mas também do tratamento que os mesmos sofrem [19, 22]. Tal facto fez surgir um conjunto de modelos cada mais sofisticados para explicar o comportamento eléctrico de diodos poliméricos, que incluem o processo de injeção de carga neste tipo de semicondutores [105, 112, 114–121, 124, 178, 179], e que tornaram evidente que a baixa mobilidade dos portadores de carga nestes materiais faz com que o processo de injeção de carga esteja intimamente ligado ao processo de transporte. No entanto, estes modelos não estabelecem uma ligação directa entre o funcionamento do dispositivo e as propriedades moleculares do material semiconductor ou a sua morfologia, apesar de existirem evidências experimentais que ambas influenciam o comportamento eléctrico deste tipo de dispositivos [177, 180, 181].

Como experimentalmente é difícil estudar separadamente o efeito das propriedades moleculares ou da morfologia do polímero no funcionamento de um diodo polimérico sem ter em conta outros factores como a presença de defeitos físicos e químicos no interior do material polimérico ou a influência das interfaces eléctrodo/polímero, pois todos eles afectam a injeção e transporte de carga [9], utilizamos o Modelo Mesoscópico descrito no *Capítulo 2* para estudar estes efeitos.

Neste capítulo, após a apresentação das condições de simulação utilizadas, iremos descrever os resultados obtidos no estudo da influência da morfologia do polímero no processo de injeção de carga (electrões ou lacunas) em filmes poliméricos de PPV, bem como a influência da mesma nas propriedades eléctricas do dispositivo, quando ocorre apenas injeção e transporte de um único tipo de portador de carga. Uma vez que a desordem energética presente no filme polimérico depende do tipo de polímero, iremos também apresentar e discutir os resultados obtidos com o nosso modelo para as propriedades eléctricas de um diodo polimérico constituído por PPV e alguns dos seus derivados. O capítulo termina com a apresentação e discussão dos resultados obtidos para a mobilidade de electrões e de lacunas em PPV, calculados com base nos resultados das nossas simulações sobre o funcionamento do diodo de PPV.

## 3.2 Condições de Simulação da Injecção e Transporte de Carga Unipolar em Díodos Poliméricos

Para simular a injecção e transporte de carga unipolar, o trabalho de extracção dos eléctrodos é escolhido de tal forma que o contacto entre o cátodo(ânodo) e o semiconductor polimérico seja perfeitamente óhmico, isto é, a barreira de potencial em campo nulo nesta interface seja nula. Contudo no eléctrodo oposto ao da injecção de carga, a barreira de energia potencial em campo nulo é suficientemente elevada para impedir a injecção de carga de sinal oposto, garantindo assim o transporte de carga unipolar.

Para compreendermos de que forma a orientação dos segmentos conjugados poliméricos, ou seja, a morfologia do sistema polimérico, afecta o processo de injecção de carga num díodo polimérico, realizámos simulações do funcionamento desses díodos onde os eixos moleculares dos segmentos conjugados do polímero em estudo apresentam orientações paralela, perpendicular a aleatória relativamente à superfície dos eléctrodos.

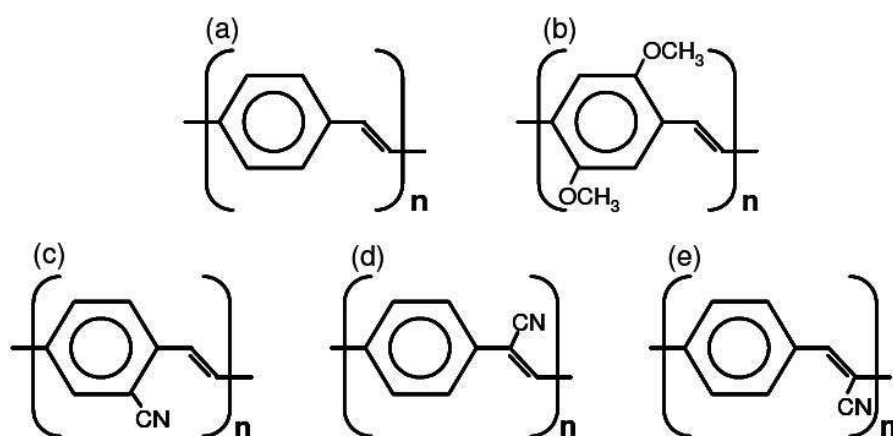


Figura 3.1: Estrutura química dos sistemas poliméricos considerados neste trabalho: (a) poli(para-fenileno vinileno) (PPV); (b) poli(2,5-dimetoxi-para-fenileno vinileno) (DMeO-PPV); (c) poli(2-ciano-para-fenileno vinileno) (2-CN-PPV); (d) poli(7-ciano-para-fenileno vinileno) (7-CN-PPV); (e) poli(8-ciano-para-fenileno vinileno) (8-CN-PPV).

A modificação da estrutura química do material polimérico leva a uma alteração das suas propriedades moleculares, nomeadamente dos valores da afinidade electrónica ( $A$ ) e da energia de ionização ( $I$ ), dos segmentos conjugados desse material que afectam a desordem energética no interior do polímero. Para estudar o efeito do uso de diferentes polímeros e respectiva alteração da desordem energética no funcionamento de

díodos poliméricos, realizamos simulações desse funcionamento para o PPV e os seus derivados mostrados na Fig.3.1.

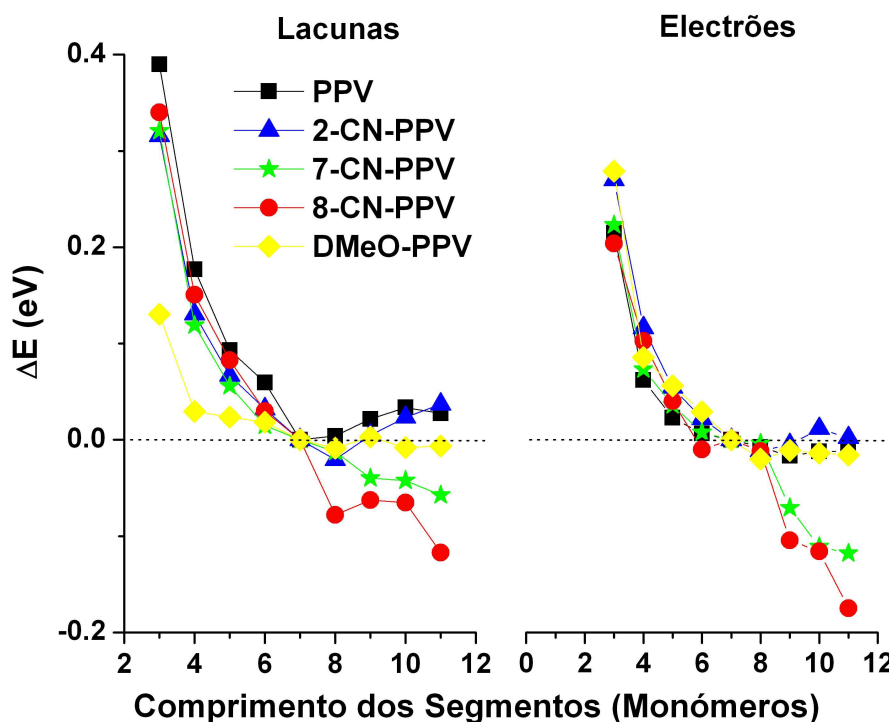


Figura 3.2: Barreiras de energia que uma lacuna (figura da esquerda) ou um electrão (figura da direita) tem de transpor para saltar entre um segmento conjugado com 7 monómeros e outro com comprimento diferente para PPV (quadrados), 2-CN-PPV (triângulos), 7-CN-PPV (estrelas), 8-CN-PPV (círculos) e DMeO-PPV (losangos). A linha a tracejado serve para assinalar o valor de barreira nulo e as linhas contínuas que unem os símbolos servem apenas como guia.

Utilizando os resultados obtidos por cálculos atómicos publicados na literatura para a dependência dos valores da afinidade electrónica e da energia de ionização dos segmentos conjugados do PPV e respectivos derivados com o seu comprimento [89, 129], calculámos a barreira de energia que uma lacuna e um electrão têm de transpor para saltar entre segmentos com comprimentos de conjugação diferentes, tomando como referência o segmento com comprimento igual a 7 monómeros. Como se pode ver na Fig. 3.2, é notória a dependência da barreira de energia não só com o comprimento do segmento conjugado mas também com a estrutura química do polímero. São estas dependências que afectam a desordem energética nos semicondutores poliméricos e que condicionam o transporte de carga intermolecular nesses materiais.

Os parâmetros correspondentes ao transporte de carga intramolecular, que foram

Tabela 3.1: Mobilidade intramolecular de lacunas ( $\mu_h$ ) e electrões ( $\mu_e$ ) e intensidade mínima do campo eléctrico na direcção do eixo molecular para ocorrer o transporte intramolecular de lacunas ( $E_h$ ) e electrões ( $E_e$ ) em segmentos conjugados de PPV e respectivos derivados considerados neste trabalho. Estes resultados foram cedidos Ramos e Correia, e obtidos por intermédio de cálculos atomísticos [89, 129].

Polímero	$\mu_h$	$E_h$ (MV/cm)	$\mu_e$	$E_e$ (MV/cm)
PPV	3.121	1.951	0.973	1.532
2-CN-PPV	2.792	2.066	2.792	2.690
7-CN-PPV	0.642	2.248	0.642	2.401
8-CN-PPV	0.461	2.217	0.481	2.392
DMeO-PPV	0.567	5.662	0.567	3.321

Tabela 3.2: Condições de simulação do funcionamento de um diodo polimérico unipolar.

Parâmetro	Condições de Simulação
Morfologia do Polímero	Paralela/Perpendicular/Aleatória
Contactos Eléctricos	Óhmicos
Material Polimérico	PPV, 2-CN-PPV, 7-CN-PPV, 8-CN-PPV e DMeO-PPV
Campo Eléctrico Externo	0.35 MV/cm a 0.75 MV/cm

usados no nosso Modelo Mesoscópico de funcionamento de díodos poliméricos, são apresentados na Tabela 3.1, nomeadamente o campo eléctrico mínimo para ocorrer o transporte de uma lacuna/electrão do centro de um segmento conjugado para uma das extremidades do mesmo, e o valor estimado para a sua mobilidade intramolecular [89, 129].

Uma vez que o nosso modelo permite a simulação do funcionamento de um diodo polimérico sem quaisquer tipo de impurezas ou defeitos e na presença de contactos perfeitamente óhmicos para a injecção e recolha de carga unipolar, as propriedades eléctricas determinadas correspondem a um dispositivo que funciona no regime onde a injecção de carga é limitada pela distribuição espacial da mesma dentro do semicondutor polimérico (isto é SCLC). As condições de simulação consideradas neste capítulo estão resumidas na Tabela 3.2.

### 3.3 Influência da Morfologia no Processo de Injecção de Carga em Díodos Poliméricos

Apesar das interfaces ânodo/polímero e polímero/cátodo serem diferentes devido à forma como são formadas [19, 22], ambas têm em comum a presença de um conjunto de segmentos conjugados que podem apresentar um certo grau de alinhamento entre si, mas também a uma determinada orientação relativamente à superfície dos eléctrodos [22]. Considerando que ambos os eléctrodos não reagem quimicamente com o polímero, levando à sua degradação, podemos considerar válida, como primeira aproximação, a aplicação do Modelo de Schottky-Mott [97] onde o alinhamento dos níveis de energia na interface é idêntico ao existente no vácuo. Nesta situação, a injecção de carga vai depender não só da barreira de energia existente na interface eléctrodo/polímero mas também do transporte da carga injectada para o interior da camada polimérica devido ao campo eléctrico externo ( $\vec{E}_{Ext.}$ ).

Como os segmentos conjugados podem apresentar orientações diferentes relativamente à superfície do eléctrodo, a contribuição do transporte intramolecular para o transporte de carga na camada polimérica vai depender da orientação desses segmentos relativamente à direcção do campo eléctrico aplicado, bem como da estrutura química do polímero e do sinal da carga, acabando a morfologia do polímero por afectar o processo de injecção de carga.

A Fig. 3.3 mostra a distribuição espacial de carga injectada (electrões e lacunas) em duas redes poliméricas de PPV, com segmentos conjugados paralelos à superfície dos eléctrodos (morfologia paralela) e para uma intensidade do campo eléctrico aplicado de 0.75 MV/cm. É possível observar nesta figura, que para a mesma morfologia do polímero, há uma variação na distribuição espacial da carga injectada o que sugere que a injecção de carga depende da distribuição dos segmentos conjugados junto aos eléctrodos, ou seja, depende da desordem espacial junto aos mesmos. Como resultado desta desordem espacial dos segmentos conjugados, a carga não é injectada na rede polimérica de forma uniforme, mas apenas em alguns segmentos dessa rede localizados próximo dos eléctrodos, sendo este comportamento independente do sinal da carga injectada.

Na Fig. 3.4 é mostrada a distribuição espacial da injecção de electrões na interface cátodo/polímero para duas redes poliméricas de PPV, com uma orientação dos segmentos conjugados relativamente à superfície dos eléctrodos aleatória e perpendicular, e para  $E_{Ext.} = 0.75$  MV/cm. Tal como no caso da morfologia paralela, também para



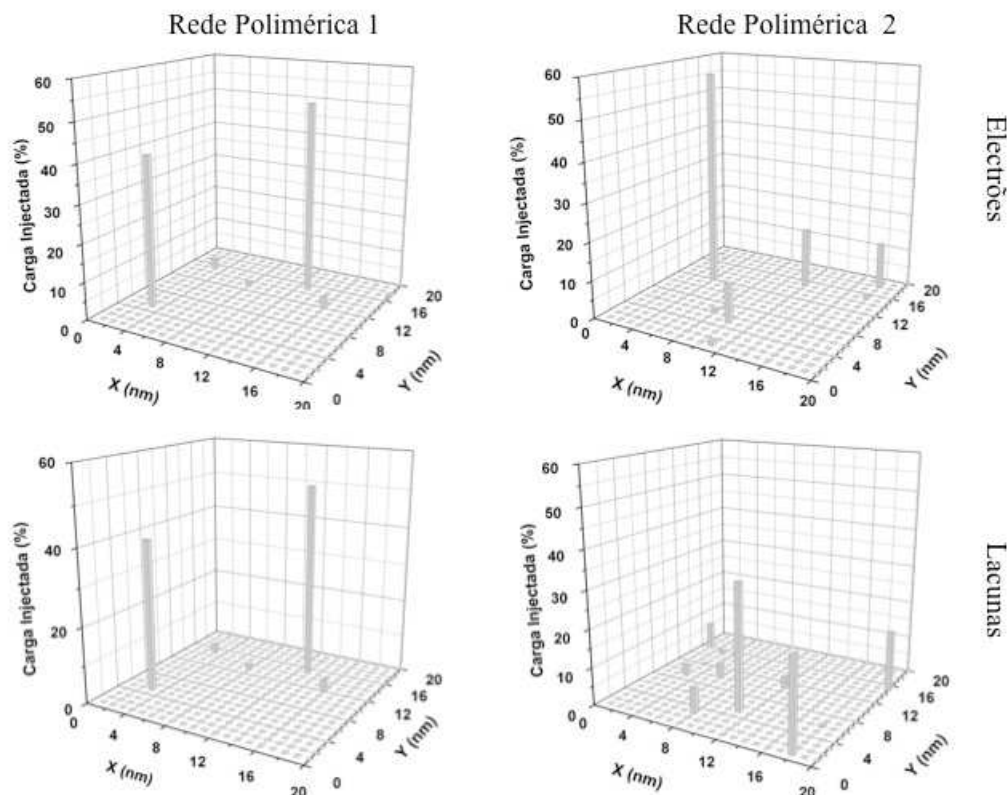


Figura 3.3: Distribuição espacial da injecção de electrões e lacunas (em percentagem) em duas redes polimericas de PPV, com morfologia paralela, devido à aplicação de um campo eléctrico externo com a intensidade de 0.75 MV/cm.

estas morfologias da rede polimérica a distribuição espacial da carga injectada depende da desordem espacial da rede polimérica junto dos eléctrodos. Comparando a Fig. 3.4 com a Fig. 3.3 para o caso da injecção de electrões, não é possível estabelecer uma relação entre a distribuição espacial de injecção de carga e a morfologia do polímero. Este resultado sugere que as posições de injecção de carga no polímero a partir do eléctrodo são independentes da orientação dos segmentos conjugados relativamente à superfície do eléctrodo, mas dependem essencialmente da desordem espacial desses segmentos conjugados associada à sua distância aos eléctrodos. Apesar de não serem mostrados, os nossos resultados demonstram que este comportamento também ocorre na injecção de lacunas.

No entanto, se analisarmos a quantidade de carga injectada em função do comprimento dos segmentos conjugados (ver Tabela. 3.3 e Tabela. 3.4) é possível verificar que, independentemente do sinal da carga injectada e da orientação dos segmentos relativamente à superfície dos eléctrodos, as cargas são injectadas na rede polimérica atra-

Tabela 3.3: Percentagem de carga (electrões e lacunas) injectada nos segmentos conjugados com diferentes comprimentos, medido em número de monómeros, de duas redes poliméricas de PPV, com morfologia paralela, e para um campo eléctrico externo com a intensidade de 0.75 MV/cm.

Comprimento do segmento (monómeros)	Rede 1		Rede 2	
	Electrões (%)	Lacunas (%)	Electrões (%)	Lacunas (%)
3	0.0	0.0	0.0	0.0
4	0.0	0.0	0.0	0.0
5	0.0	0.0	0.0	0.0
6	0.0	0.0	0.0	0.0
7	5.5	5.8	2.4	100.0
8	3.1	2.7	29.9	0.0
9	91.4	91.5	67.6	0.0
10	0.0	0.0	0.0	0.0
11	0.0	0.0	0.0	0.0

Tabela 3.4: Percentagem de electrões injectados nos segmentos conjugados com diferentes comprimentos, medido em número de monómeros, de duas redes poliméricas de PPV, com morfologia aleatória e perpendicular, e para um campo eléctrico externo com a intensidade de 0.75 MV/cm.

Comprimento do segmento (monómeros)	Morfologia Aleatória		Morfologia Perpendicular	
	Rede 1 (%)	Rede 2 (%)	Rede 1 (%)	Rede 2 (%)
3	0.0	0.0	0.0	0.0
4	0.0	0.0	0.0	0.0
5	0.0	0.0	0.0	0.0
6	0.0	0.0	0.0	0.0
7	0.7	0.0	9.1	7.7
8	15.3	0.0	7.8	1.5
9	84.1	100.0	83.1	90.8
10	0.0	0.0	0.0	0.0
11	0.0	0.0	0.0	0.0

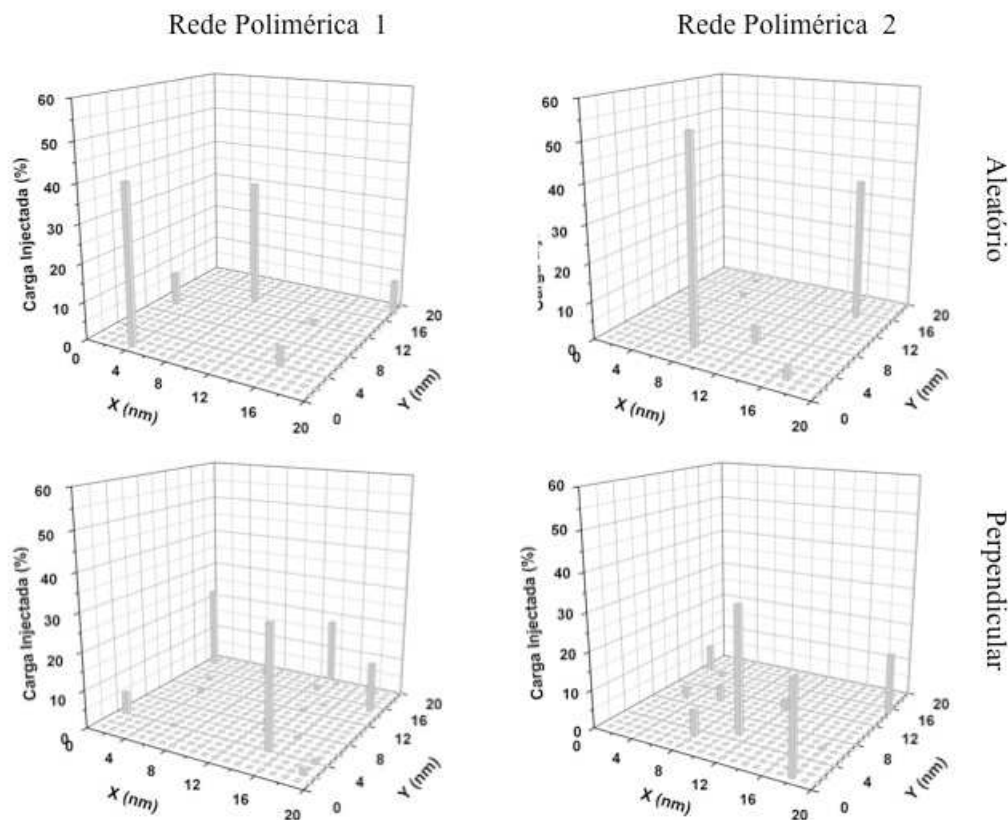


Figura 3.4: Distribuição espacial da injecção de electrões (em percentagem) em duas redes polimericas de PPV com morfologia aleatória e perpendicular, devido à aplicação de um campo eléctrico externo com a intensidade de 0.75 MV/cm.

vés dos segmentos com maior comprimento de conjugação. A razão para este comportamento deve-se ao facto de, quando se estabelece o contacto óhmico entre o eléctrodo e o polímero, a energia de Fermi do ânodo (cátodo) ser igual ao valor médio da energia de ionização (afinidade electrónica) dos segmentos conjugados do polímero junto ao eléctrodo, permitindo assim que os segmentos com maior comprimento de conjugação funcionem como posições mais favoráveis para a injecção de carga a partir dos eléctrodos. Desta forma, a distribuição espacial da injecção de carga na rede polimérica apenas depende da desordem espacial, associada à distância entre os segmentos conjugados do polímero e a superfície do eléctrodo, e da desordem energética característica de cada polímero mas não da morfologia do mesmo.

No entanto, o mesmo não se pode dizer da eficiência de injecção de carga, que é calculada tendo em conta a quantidade de carga que não retorna ao eléctrodo após a sua injecção na rede polimérica. A Fig. 3.5 mostra a eficiência de injecção de electrões e lacunas em redes poliméricas de PPV, para as morfologias consideradas neste trabalho,

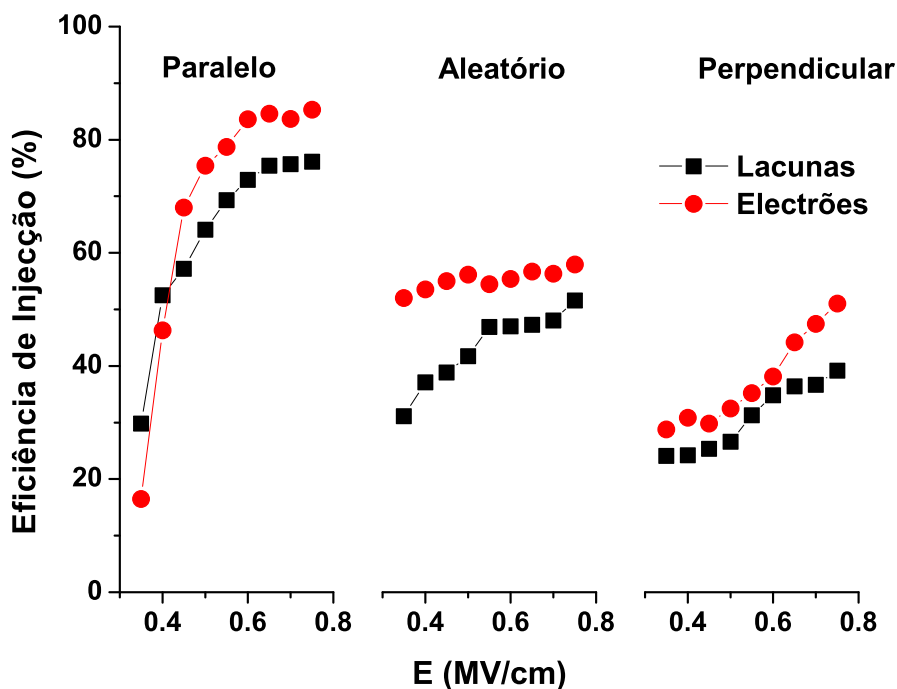


Figura 3.5: Eficiência de injeção de electrões (círculos) e lacunas (quadrados) em redes poliméricas de PPV com morfologia paralela, aleatória e perpendicular em função da intensidade do campo eléctrico aplicado.

em função da intensidade do campo eléctrico externo. Da análise desta figura é possível constatar que:

- i. Independentemente do tipo de morfologia, a eficiência de injeção aumenta com o aumento da intensidade do campo eléctrico aplicado, o que significa que há uma diminuição da corrente de retorno para o eléctrodo de injeção. Isto deve-se ao facto do aumento da intensidade do campo eléctrico aplicado fazer diminuir a barreira de energia para o salto das cargas entre segmentos conjugados. O resultado é um aumento do transporte de carga na direcção do eléctrodo oposto ao da injeção, reduzindo a acumulação de carga junto à interface com o eléctrodo de injeção, o que leva a uma diminuição da corrente de retorno, devido à diminuição do efeito de polarização desse eléctrodo;
- ii. Filmes poliméricos de PPV com morfologia paralela apresentam a maior eficiência de injeção quando o campo eléctrico externo é superior a 0.45 MV/cm, diminuindo esta quando se passa para filmes poliméricos com morfologia aleatória e perpendicular, sendo este comportamento independente do sinal da carga

injectada. Estes resultados são explicados tendo em conta que, após a injeção de uma carga num segmento com orientação aleatória ou perpendicular relativamente à superfície dos eléctrodos, esta tende a mover-se para a posição central do segmento conjugado quando a intensidade do campo eléctrico na direcção do eixo molecular do segmento é inferior ao valor apresentado na Tabela 3.1 [89], ficando longe do eléctrodo de injeção. Isto reduz a sua probabilidade de retorno ao eléctrodo de injeção para valores da intensidade do campo eléctrico aplicado mais baixos. Este efeito leva a que a eficiência de injeção em redes poliméricas com morfologia aleatória e perpendicular seja superior ao caso da morfologia paralela para campos eléctricos aplicados de baixa intensidade, onde o transporte de carga intramolecular é praticamente inexistente e a injeção e o transporte de carga são dominados pelas desordens espacial e energética. Contudo, um aumento da intensidade do campo eléctrico externo acaba por favorecer mais o contributo do transporte intermolecular nas redes poliméricas com morfologia paralela do que naquelas com morfologias aleatória e perpendicular, pois essas têm também um contributo do transporte intramolecular. Como o transporte intramolecular só ocorre a partir de um determinado valor do campo eléctrico local (ver Tabela 3.1), as cargas injectadas tendem a permanecer mais tempo junto do eléctrodo de injeção, polarizando este eléctrodo, o que favorece a corrente de retorno. Subsequentemente há uma redução da eficiência de injeção de carga em redes poliméricas com morfologia aleatória e perpendicular, comparativamente com os resultados obtidos para as redes paralelas, para valores da intensidade do campo eléctrico aplicado mais elevados. Este efeito é mais notório para lacunas do que para electrões e para a morfologia perpendicular.

### **3.4 Efeito da Morfologia nas Propriedades Eléctricas de Díodos Poliméricos**

Apesar da eficiência de injeção apresentar uma dependência com a morfologia da rede polimérica e com o sinal da carga injectada, tal não significa que as propriedades eléctricas do díodo sigam a mesma tendência.

Uma vez que o Modelo Mesoscópico que desenvolvemos para simular o funcionamento de um díodo polimérico é um modelo dinâmico, podemos determinar a variação temporal da densidade de corrente ( $J$ ) e da densidade de carga ( $\rho$ ).

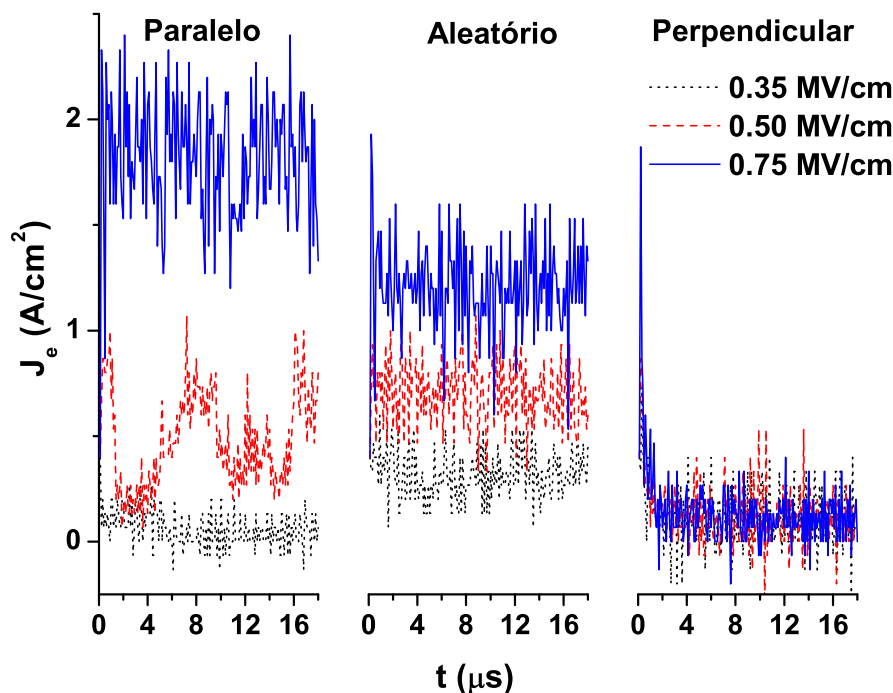


Figura 3.6: Variação temporal da densidade de corrente no transporte de electrões ( $J_e$ ) em díodos poliméricos de PPV onde a orientação dos seus segmentos conjugados relativamente à superfície dos eléctrodos é paralela, perpendicular e aleatória e a intensidade do campo eléctrico aplicado é de 0.35 MV/cm (linha a ponteados), 0.50 MV/cm (linha a tracejado) e 0.75 MV/cm (linha a contínuo).

A Fig. 3.6 mostra a evolução temporal da densidade de corrente de electrões ( $J_e$ ) em díodos de PPV com uma orientação dos segmentos conjugados relativamente à superfície dos eléctrodos paralela, perpendicular e aleatória. Como se pode ver nesta figura a densidade de corrente varia com o tempo porque todos os processos electrónicos envolvidos no modelo são estocásticos. No entanto, um aumento da intensidade do campo eléctrico aplicado leva a um aumento da densidade de corrente de electrões para díodos poliméricos com morfologia paralela e aleatória e quase não varia em díodos com morfologia perpendicular. Para a mesma intensidade do campo eléctrico aplicado, as diferenças na densidade de corrente obtidas para estas morfologias são explicadas pela conjugação dos efeitos do transporte intramolecular e da acumulação de electrões dentro da rede polimérica.

Para um electrão injectado num filme polimérico onde os segmentos conjugados possuem uma orientação paralela ao plano dos eléctrodos, a maioria dos monómeros dos segmentos vizinhos constituem posições de salto favoráveis pois o campo eléctrico

externo é normal ao eixo molecular dos segmentos conjugados. Nos filmes com esta morfologia as barreiras de energia que a carga tem de transpor para saltar entre segmentos conjugados vizinhos serão o factor limitativo no transporte de carga, cujo efeito diminui à medida que a intensidade do campo eléctrico externo aumenta. No entanto, para um electrão injectado num filme polimérico onde os segmentos possuem uma orientação perpendicular à superfície dos eléctrodos, o campo eléctrico externo é colinear com o eixo molecular. Nesta situação, a maioria dos monómeros dos segmentos conjugados vizinhos, devido à orientação relativa entre segmentos, não são posições favoráveis de salto e, como tal, os electrões tenderão a ficar mais tempo retidos nos segmentos conjugados onde foram injectados. Além do mais, e como já foi referido anteriormente, o campo eléctrico necessário para ocorrer o transporte de carga intramolecular desde a posição central do segmento até à sua extremidade é suficientemente elevado para impedir o movimento da carga ao longo desse segmento reduzindo, assim, o seu transporte no interior da rede polimérica. A densidade de corrente para as redes de PPV com morfologia aleatória tem um comportamento intermédio entre os correspondentes às redes com morfologia paralela e perpendicular, pois nesta morfologia, apesar de também dominar o transporte de carga intermolecular, as distâncias dos saltos favoráveis são maiores do que na morfologia paralela e menores do que na morfologia perpendicular. Os nossos resultados mostram também que a influência da morfologia no transporte e lacunas é, em tudo, idêntica à que foi apresentada para os electrões.

O efeito da orientação dos segmentos na acumulação de carga dentro das amostras poliméricas é visível na Fig. 3.7, onde se apresenta a variação temporal da densidade de electrões ( $\rho_e$ ) dentro da camada polimérica para três valores da intensidade do campo eléctrico aplicado. É possível constatar que um aumento da intensidade do campo eléctrico aplicado leva a um aumento da densidade de carga dentro da rede polimérica, independentemente da morfologia da mesma. Como o transporte de carga ao longo do filme de PPV com segmentos orientados perpendicularmente à superfície dos eléctrodos é mais difícil do que nas restantes orientações, isso traduz-se numa maior acumulação de carga dentro da rede polimérica. Este aumento de acumulação de carga leva a um aumento da corrente de retorno e, consequentemente, uma diminuição da eficiência de injeção, comparativamente com as morfologias paralela e aleatória. O efeito contrário é obtido para o filme polimérico com os segmentos orientados paralelamente à superfície dos eléctrodos. Neste caso, o facto do transporte de carga ser facilitado devido à orientação dos segmentos conjugados relativamente à superfície dos eléctrodos, reduz o tempo de trânsito das cargas dentro da rede polimérica e, consequentemente,

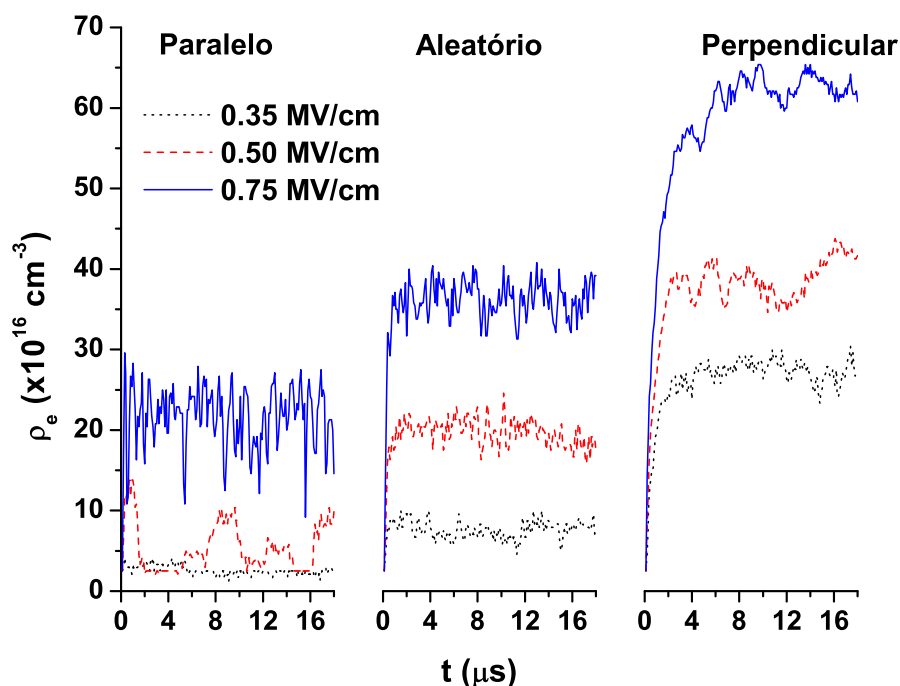


Figura 3.7: Variação temporal da densidade de electrões ( $\rho_e$ ) em díodos poliméricos de PPV unipolares onde a orientação dos segmentos conjugados é paralela, perpendicular e aleatória à superfície dos eléctrodos a intensidade do campo eléctrico aplicado é de 0.35 MV/cm (linha a pontado), 0.50 MV/cm (linha a tracejado) e 0.75 MV/cm (linha a contínuo).

reduz a densidade de carga acumulada, o que se traduz por uma redução na corrente de retorno e um aumento da eficiência de injeção de carga. Também neste caso, o filme polimérico com os segmentos orientados aleatoriamente apresenta uma acumulação da densidade de carga no interior da rede polimérica superior à da morfologia paralela e inferior à morfologia perpendicular. Este efeito resulta do facto do transporte de carga para a morfologia aleatória, apresentar um comportamento intermédio entre os observados para a morfologia paralela e perpendicular.

Convém referir que nas nossas simulações considera-se que foi atingido o estado estacionário quando não há uma variação significativa no tempo da densidade de carga no interior da rede polimérica. Contudo, é no filme polimérico com segmentos orientados perpendicularmente à superfície dos eléctrodos aquele onde o estado estacionário demora mais tempo a ser atingido o estado estacionário (ver Fig. 3.7).

Se analisarmos a variação da densidade de corrente para electrões ( $J_e$ ) e lacunas ( $J_h$ ) em função da intensidade do campo eléctrico aplicado (Fig. 3.8), podemos verifi-



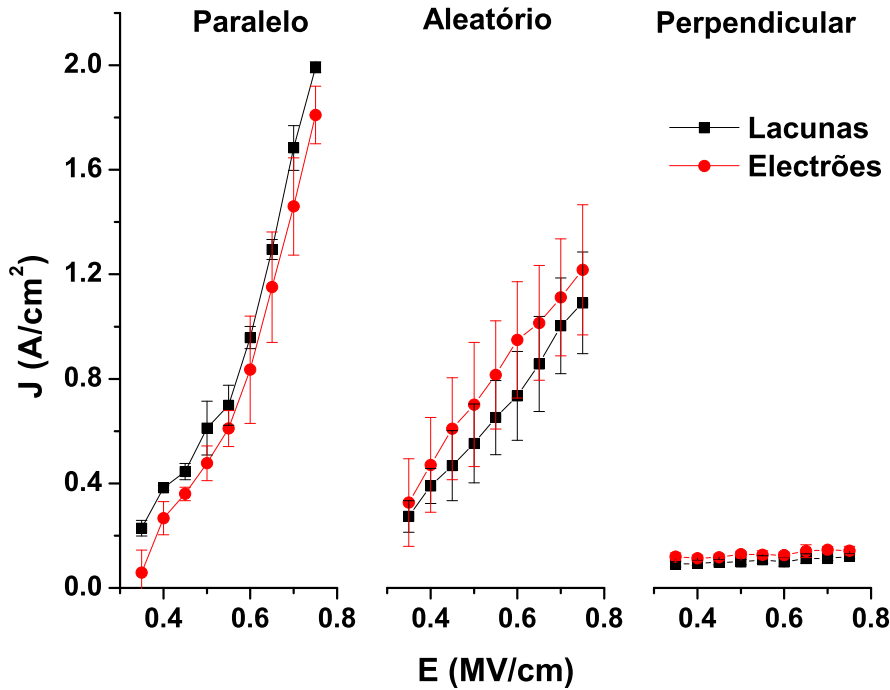


Figura 3.8: Densidade de corrente de lacunas (quadrados) e de electrões (círculos) obtida nas simulações do funcionamento de díodos poliméricos com morfologias paralela, perpendicular e aleatória em função da intensidade do campo eléctrico aplicado, após ser atingido o estado estacionário. As linhas servem apenas de guia.

car que ambas as densidades de corrente dependem da orientação dos segmentos conjugados poliméricos relativamente à superfície dos eléctrodos. Os nossos resultados mostram um aumento da densidade de corrente com o aumento da intensidade do campo eléctrico aplicado para todas as morfologias em estudo. Contudo, este aumento é mais pronunciado para o díodo polimérico com os segmentos conjugados orientados paralelamente à superfície dos eléctrodos, uma vez que o transporte de carga é devido essencialmente ao transporte intermolecular das cargas entre segmentos conjugados e a distância entre as posições de salto das cargas é menor para esta morfologia. À medida que a orientação dos segmentos passa de paralelo para aleatório e perpendicular, o número de posições de salto favorecidas pelo campo eléctrico aplicado diminui e a distância de salto aumenta, o que acaba por se traduzir numa diminuição do transporte de carga ao longo do filme polimérico. O resultado é que  $J_{paralela} > J_{aleatória} > J_{perpendicular}$ , independentemente do tipo de carga e à medida que aumenta a intensidade do campo eléctrico aplicado.

No entanto, não deixa de ser curioso verificar que para a morfologia paralela a

$J_h > J_e$ , ocorrendo o inverso para as morfologias aleatória e perpendicular. No caso das morfologias aleatória e perpendicular é o transporte intramolecular que favorece o transporte de electrões comparativamente com o transporte de lacunas, pois o campo eléctrico necessário para ocorrer o transporte intramolecular é menor para electrões do que para lacunas (ver Tabela 3.1). No entanto, para filmes poliméricos com os segmentos orientados paralelamente à superfície dos eléctrodos, a injeção e transporte de carga é governado essencialmente pelo transporte intermolecular e, por isso, dependente da desordem energética associada às variações da energia de ionização e da afinidade electrónica com o comprimento dos segmentos conjugados (ver Fig.3.2). Apesar da desordem energética (isto é, a distribuição das barreiras de energia que uma carga tem de transpor para saltar entre segmentos conjugados dentro da rede polimérica) ser menor para electrões do que para lacunas, os resultados das simulações efectuadas em redes poliméricas com morfologia paralela e sem desordem energética indicam ser este o factor que favorece o transporte de lacunas em detrimento do transporte de electrões no PPV com morfologia paralela, o que permite obter-se  $J_h > J_e$ .

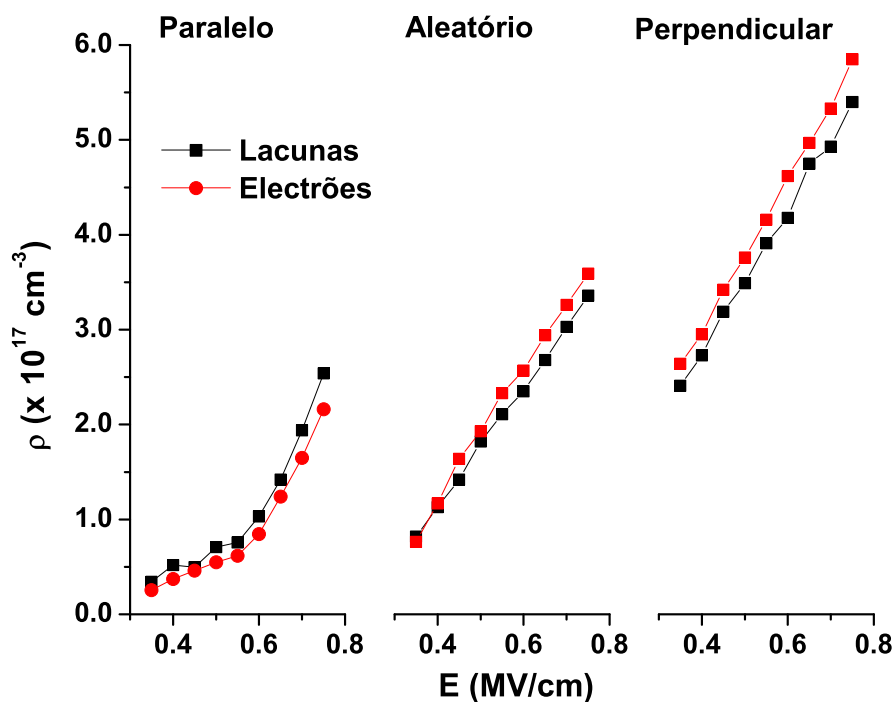


Figura 3.9: Variação da densidade de lacunas (quadrados) e de electrões (círculos) com a intensidade do campo eléctrico aplicado obtida nas simulações do funcionamento de díodos poliméricos com morfologias paralela, perpendicular e aleatória. As linhas apenas servem de guia.

O facto do transporte de carga em redes poliméricas de PPV depender da sua morfologia e do sinal da carga injectada, também se reflecte na densidade de carga acumulada nessas redes. A Fig. 3.9 mostra o efeito da intensidade do campo eléctrico aplicado na densidade de carga ( $\rho$ ), para redes poliméricas com as morfologias consideradas no nosso estudo. Independentemente do tipo de morfologia e do sinal da carga injectada, a densidade de carga aumenta com o aumento da intensidade do campo eléctrico aplicado, sendo maior nas redes poliméricas com morfologia perpendicular e menor nas redes com morfologia paralela. Nestas últimas, a densidade de lacunas é superior à densidade de electrões para todos os valores de campo eléctrico aplicado, ocorrendo o inverso nas morfologias aleatória e perpendicular. Os valores obtidos para a densidade de carga acumulada nestas redes poliméricas são da mesma ordem de grandeza dos valores estimados a partir de resultados experimentais publicados na literatura [137].

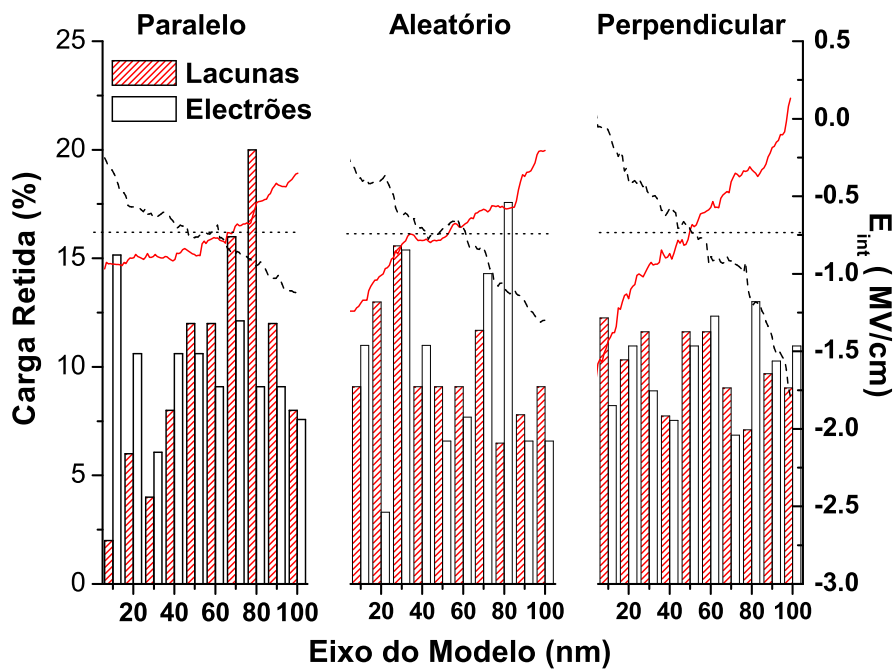


Figura 3.10: Percentagem de lacunas (rectângulos a tracejado) e electrões (rectângulos a branco) distribuídos ao longo da direcção perpendicular à superfície dos eléctrodos (eixo do modelo), e variação do campo eléctrico interno ( $E_{Int.}$ ) quando num díodo polimérico de PPV ocorre apenas transporte de lacunas (linha contínua) ou electrões (linha a tracejado), para uma intensidade de campo eléctrico aplicado de 0.75 MV/cm e para as morfologias da rede polimérica paralela, perpendicular e aleatória.

Comparando a Fig. 3.8 com a Fig. 3.9, podemos verificar que nos filmes poliméricos onde os segmentos estão orientados paralelamente aos eléctrodos há um aumento

quase exponencial da densidade de corrente e da densidade de carga com o aumento da intensidade do campo eléctrico aplicado, o que está em concordância com medições experimentais realizadas em dispositivos deste tipo com camadas poliméricas depositadas pela técnica de *spin-coating* [105]. Contudo, para as morfologias aleatória e perpendicular, estas grandezas aumentam com a intensidade do campo eléctrico aplicado de uma forma quase linear.

Quando comparamos a distribuição espacial de carga e a variação do campo eléctrico interno ( $E_{Int.}$ ) em rede poliméricas de PPV com diferentes morfologias (ver Fig. 3.10), podemos verificar que é na morfologia perpendicular que há uma distribuição espacial de carga mais uniforme em resultado da elevada acumulação de carga. No entanto, o perfil do campo eléctrico interno é praticamente linear para as morfologias paralela, aleatória e perpendicular, sendo o seu declive dependentemente do sinal da carga transportada e da morfologia da rede polimérica. Este declive é maior para a morfologia perpendicular em resultado da maior quantidade de carga retida nas redes poliméricas com esta morfologia. A diferença significativa entre os campos eléctrico interno e aplicado junto aos eléctrodos quando ocorre o transporte de carga unipolar nas redes poliméricas na morfologia perpendicular resulta numa grande acumulação de carga nessas redes, sendo este o principal factor que limita o processo de injeção de carga nesse tipo de redes poliméricas. Este efeito é menos pronunciado nas redes com morfologias aleatória e paralela.

Se compararmos a distribuição da carga dentro das redes poliméricas em função do comprimento dos seus segmentos conjugados, para as morfologias consideradas neste trabalho (ver Fig. 3.11), vemos que a carga encontra-se essencialmente localizada nos segmentos com maior comprimento de conjugação. Este comportamento é independente do sinal da carga, do tipo de morfologia ou da intensidade do campo eléctrico aplicado (resultados não apresentados neste trabalho). O facto das cargas serem injectadas essencialmente em segmentos conjugados longos e, após se ter atingido o estado estacionário estas permanecerem localizadas nestes segmentos, sugere que o transporte de carga seja feito essencialmente por saltos entre os segmentos longos.

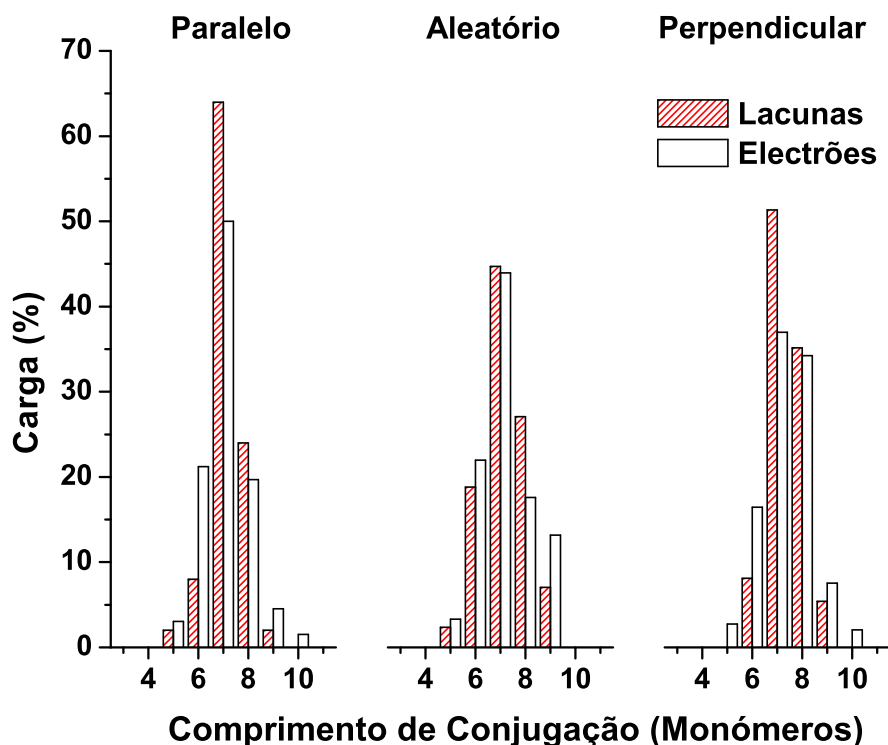


Figura 3.11: Percentagem de lacunas (rectângulos a tracejado) e electrões (rectângulos a branco) acumulados/retidos nos segmentos conjugados de PPV em função do seu comprimento (medido em número de monómeros) e para as morfologias paralela, perpendicular e aleatória das redes poliméricas em estudo. Os resultados apresentados foram obtidos para a injeção e transporte de carga unipolar para uma intensidade de campo eléctrico aplicado de 0.75 MV/cm.

### 3.5 Efeito das Propriedades Moleculares no Funcionamento de um Díodo Polimérico

Por intermédio da síntese química é possível alterar a estrutura química do polímero conjugado com o objectivo não só de facilitar o seu processamento, aumentado por exemplo a sua solubilidade, mas também de modificar as suas propriedades e de aumentar a estabilidade e eficiência dos dispositivos em que estes são utilizados. Foi com estes intuitos que foram sintetizados os mais diversos derivados do PPV. O resultado da alteração da estrutura química do polímero reflete-se nas suas propriedades moleculares e morfologia, afectando o funcionamento dos dispositivos em que é utilizado.

A fim de avaliar a influência da alteração das propriedades moleculares nos processos de injeção e transporte de carga unipolar em díodos poliméricos, realizámos

um estudo do funcionamento deste tipo de dispositivos utilizando os derivados de PPV indicados na Tabela 3.2.

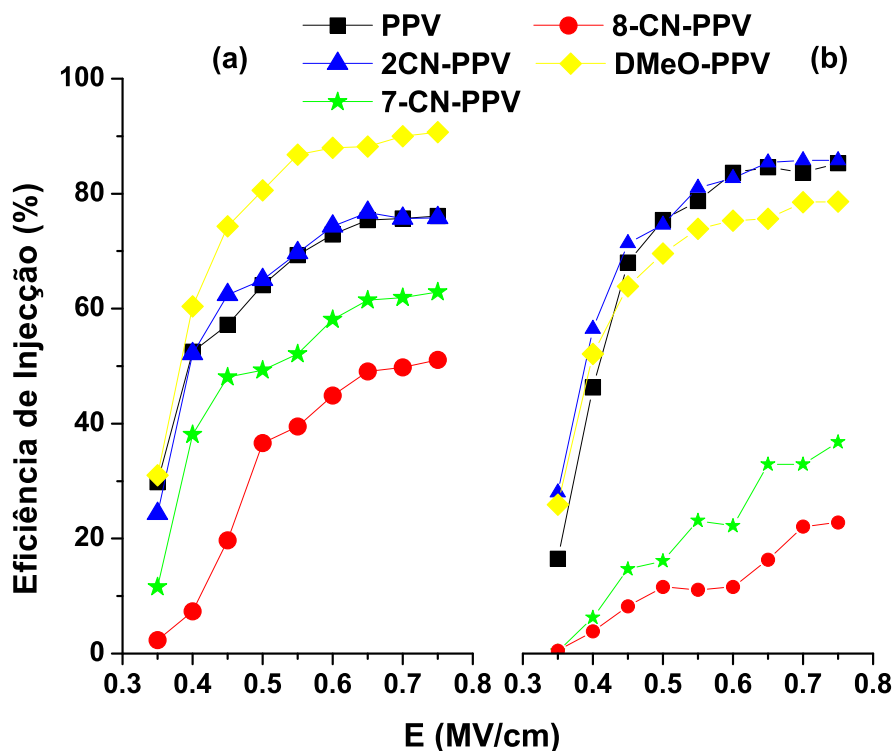


Figura 3.12: Efeito do campo eléctrico aplicado na eficiência de injeção de lacunas (a) e electrões (b) em díodos poliméricos de PPV (quadrados), 2-CN-PPV (triângulos), 7-CN-PPV (estrelas), 8-CN-PPV (círculos) e DMeO-PPV (losangos) com contactos óhmicos e cujos segmentos conjugados estão orientados paralelamente à superfície dos eléctrodos. As linhas que unem os símbolos servem apenas como guia.

A Fig. 3.12 mostra os resultados obtidos para a eficiência de injeção de lacunas e electrões em díodos poliméricos de PPV e seus derivados, cujos segmentos conjugados estão orientados paralelamente aos eléctrodos (morfologia paralela) e na presença de contactos óhmicos. A partir da análise destes resultados é possível observar que:

- Independentemente da estrutura química do polímero e do sinal da carga injectada, a eficiência de injeção aumenta com o aumento da intensidade do campo eléctrico externo;
- Há uma dependência da eficiência de injeção de electrões e de lacunas com a estrutura química do polímero, para a mesma intensidade do campo eléctrico externo aplicado;

- iii. O facto do PPV e 2-CN-PPV apresentarem uma desordem energética semelhante faz com que ambos os polímeros apresentem um comportamento semelhante para a eficiência de injeção quer de electrões, quer de lacunas;
- iv. A baixa eficiência de injeção de carga no 7-CN-PPV e no 8-CN-PPV é resultado da elevada desordem energética destes polímeros o que inibe um eficiente transporte de carga para longe do eléctrodo e aumenta a corrente de retorno, sendo este efeito mais notório para electrões do que para lacunas;
- v. Curiosamente, o DMeO-PPV apresenta maior eficiência de injeção de lacunas do que de electrões. Contudo, devido à menor desordem energética presente neste polímero junto à interface com os eléctrodos, o transporte de carga para longe do eléctrodo ocorre mais facilmente reduzindo significativamente a corrente de retorno.

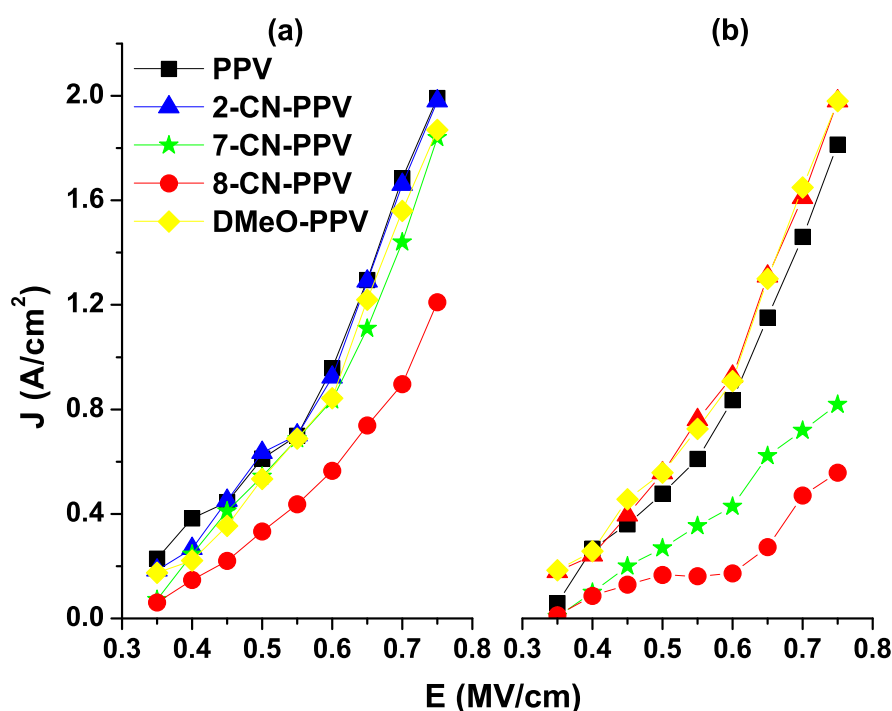


Figura 3.13: Densidade de corrente ( $J$ ) de lacunas (a) e de electrões (b) obtida no funcionamento de díodos poliméricos de PPV (quadrados), 2-CN-PPV (triângulos), 7-CN-PPV (estrelas), 8-CN-PPV (círculos) e DMeO-PPV (losangos) quando o campo eléctrico aplicado varia entre 0.35 MV/cm e 0.75 MV/cm. As linhas a tracejado servem apenas como guia.

A dependência da eficiência de injeção dos portadores de carga com a estrutura molecular do polímero acaba por se reflectir nas propriedades eléctricas dos díodos poliméricos. A Figura 3.13 mostra a variação da densidade de corrente (J) de lacunas e de electrões com a variação do campo eléctrico externo aplicado. Para todos os derivados de PPV há um aumento quase exponencial da densidade de corrente de electrões e lacunas com o aumento da intensidade do campo eléctrico aplicado, sendo a densidade de corrente de lacunas superior à densidade de corrente de electrões nos díodos de PPV e derivados ciano-PPV para todos os valores da intensidade do campo eléctrico aplicado, excepto para o 2-CN-PPV onde ambas as densidades de corrente são muito semelhantes. Este resultado é explicado pelo facto do PPV, 7-CN-PPV e 8-CN-PPV apresentarem uma desordem energética para o transporte de electrões superior à das lacunas, sendo ambas muito semelhantes no 2-CN-PPV. O DMeO-PPV apresenta uma variação menos acentuada da desordem energética no interior do polímero o que facilita o transporte de carga, principalmente de electrões. Assim, o DMeO-PPV apresenta, ao

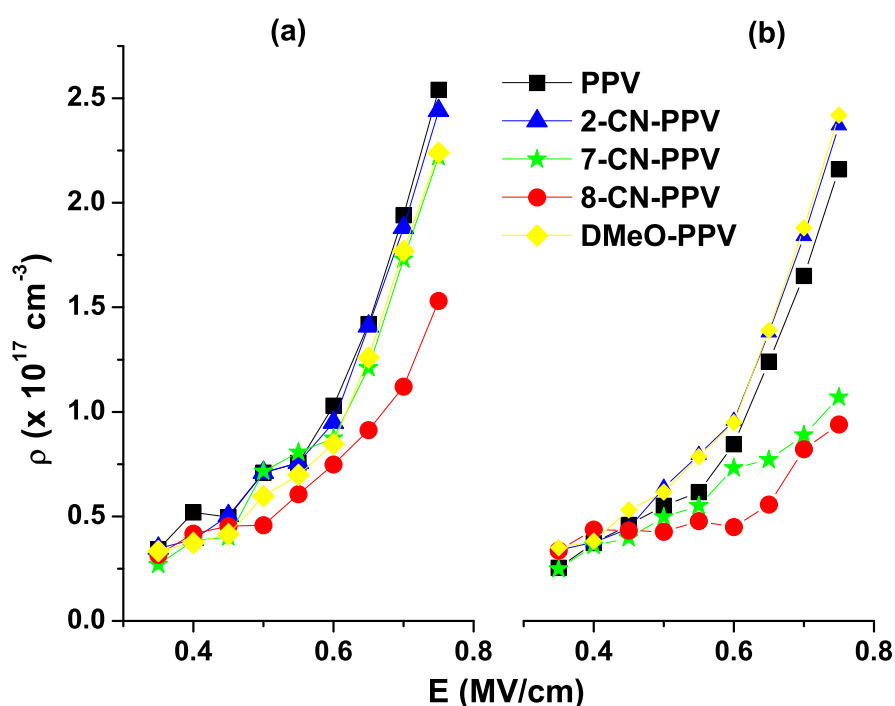


Figura 3.14: Efeito do campo eléctrico aplicado na densidade média de electrões (a) e de lacunas (b) armazenada no funcionamento de díodos poliméricos de PPV (quadrados), 2-CN-PPV (triângulos), 7-CN-PPV (estrelas), 8-CN-PPV (círculos) e DMeO-PPV (losangos), em regime estacionário, quando a morfologia da rede polimérica é paralela. As linhas que unem os símbolos servem apenas como guia.



contrário dos derivados ciano-PPV, uma densidade de corrente de electrões superior à das lacunas para todos os valores da intensidade do campo eléctrico externo aplicado em estudo.

Se analisarmos as densidades de electrões e lacunas armazenados dentro das redes poliméricas de PPV e seus derivados (ver Fig. 3.14), verificamos que o seu comportamento com o campo eléctrico aplicado e estrutura química do polímero é semelhante ao obtido para a densidade de corrente. Para o PPV e para os seus derivados 7-CN-PPV e 8-CN-PPV a densidade de lacunas é superior à densidade de electrões e o oposto acontece para o DMeO-PPV, sendo a densidade de electrões e de lacunas muito semelhante no 2-CN-PPV. O facto do 7-CN-PPV e 8-CN-PPV apresentarem uma baixa densidade de carga, em particular de electrões, comparativamente com os outros derivados é consequência da desordem energética presente dentro deste tipo de sistemas poliméricos que se reflecte na baixa eficiência de injeção.

A dependência da densidade de carga presente nas redes poliméricas com a estrutura química do polímero acaba por se reflectir na sua distribuição espacial no interior dessas redes poliméricas e, consequentemente, na intensidade do campo eléctrico interno ( $E_{Int.}$ ). A Fig. 3.15 mostra a distribuição de electrões e de lacunas ao longo do eixo perpendicular à superfície dos eléctrodos, bem como da variação da intensidade do campo eléctrico interno para os vários derivados de PPV considerados no nosso trabalho. Estes resultados foram obtidos para o transporte unipolar de carga dentro de díodos poliméricos e quando a intensidade do campo eléctrico externo é igual a 0.75 MV/cm. Tal como verificado para o PPV, também no caso dos derivados do PPV a acumulação de carga na rede polimérica leva a que o  $E_{Int.}$  não seja uniforme ao longo do eixo perpendicular à superfície dos eléctrodos. Para o PPV e seus derivados, os nossos resultados mostram uma variação quase linear do  $E_{Int.}$  e apresentando um valor mais elevado junto ao ânodo (cátodo) que o campo externo, quando apenas ocorre o transporte de lacunas (electrões), o que comprova o efeito da distribuição espacial de carga no processo de injeção da mesma. No entanto, o declive do  $E_{Int.}$  apresenta uma dependência com a estrutura química do polímero, onde o 8-CN-PPV apresenta a distribuição mais uniforme de carga no interior da rede polimérica, assim como a menor variação do campo eléctrico interno, quer para o transporte de electrões quer para o transporte de lacunas.

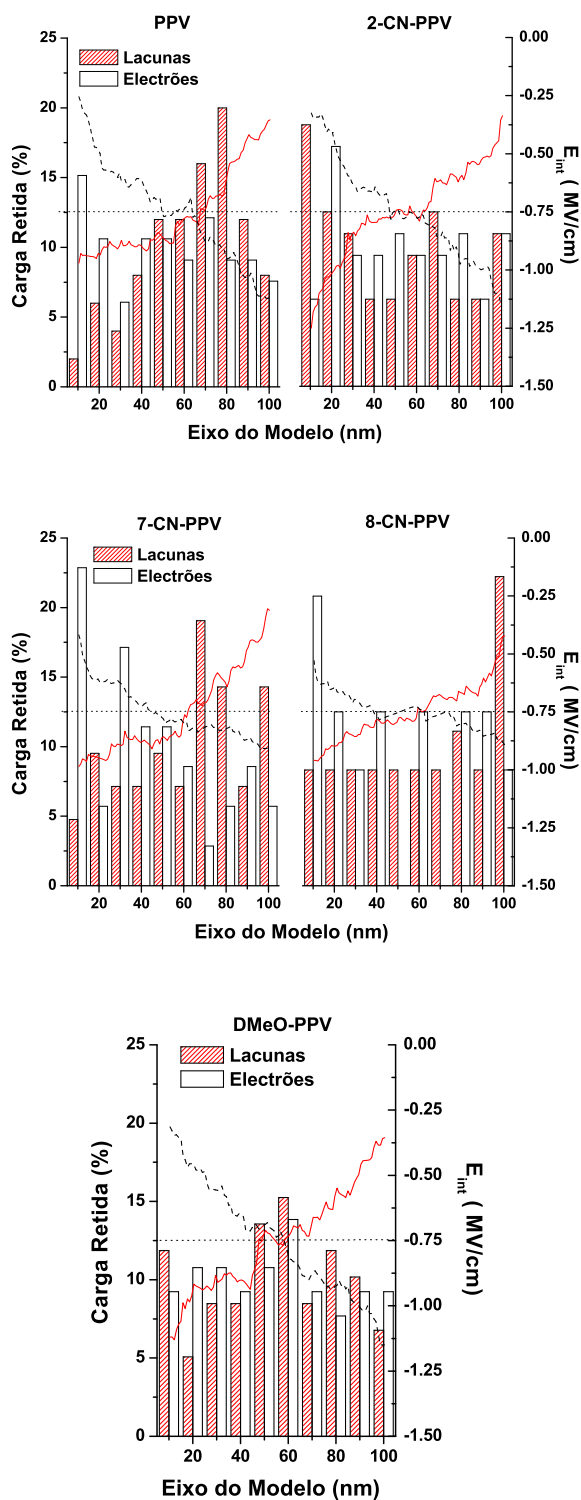


Figura 3.15: Percentagem de lacunas (rectângulos a tracejado) e electrões (rectângulos a branco) distribuídos ao longo da direcção perpendicular à superfície dos eléctrodos (eixo do modelo) e variação do campo eléctrico interno quando ocorre apenas transporte de lacunas (linha continua) e electrões (linha a tracejado), em díodos de PPV e de derivados de PPV considerados neste trabalho, para um campo eléctrico externo de 0.75 MV/cm (linha a pontado) e uma morfologia da rede polimérica paralela.

### 3.6 Determinação da Mobilidade dos Portadores de Carga

Os primeiros trabalhos experimentais para a compreensão do transporte de carga em semicondutores orgânicos consistiram na determinação da mobilidade dos portadores de carga ( $\mu$ ), verificando-se que para a maioria deste tipo de semicondutores a dependência da mobilidade com a intensidade do campo eléctrico externo  $E_{Ext}$  é do tipo Poole-Frenkel [9], ou seja  $\ln(\mu) \sim \sqrt{E_{Ext}}$ . Estes resultados sugeriram que o mecanismo responsável pelo transporte de carga nos semicondutores orgânicos é idêntico é independentemente do tipo de material orgânico.

São inúmeros os estudos experimentais realizados para determinar a mobilidade de electrões e de lacunas no PPV e respectivos derivados, sendo reconhecido que para além da mobilidade depender da estrutura química do polímero, esta depende também da técnica e das condições de deposição do polímero [39, 85, 177, 180, 181].

Nas condições em que  $\Delta_e = \Delta_h = 0$ , as interfaces eléctrodo/polímero são óhmicas e, nessa situação, o díodo polimérico funciona no regime em que a injeção de carga é limitada pela sua distribuição espacial no interior da camada polimérica. Uma vez que não considerámos a existência de *traps* que impeçam o transporte de carga, em especial de electrões, é possível extrair a mobilidade de electrões e lacunas dos resultados das nossas simulações da injeção e transporte de carga num díodo de PPV aplicando a equação 2.20, tal como sugerido por Blom e colaboradores [147, 148, 182].

Na Fig. 3.16 é possível observar um aumento da mobilidade dos electrões ( $\mu_e$ ) e das lacunas ( $\mu_h$ ) no PPV com o aumento da intensidade do campo eléctrico aplicado, sendo  $\mu_h$  maior do que  $\mu_e$  para todos os valores do campo eléctrico aplicado, em concordância com as observações experimentais que sugerem o PPV como sendo um material bom transportador de lacunas. É interessante notar que existe uma dependência quase linear do  $\ln(\mu)$  com  $\sqrt{E_{Ext}}$ , que corresponde a um comportamento da mobilidade dos portadores de carga com o campo eléctrico aplicado do tipo Poole-Frenkel.

Por outro lado, é interessante notar que, para a mesma intensidade do campo eléctrico aplicado, as mobilidades de electrões e lacunas calculados por nós diferem menos de uma ordem de grandeza, o que está em concordância com os resultados obtidos por Scott *et. al.* [41] para os valores de mobilidade de electrões e lacunas em derivados de PPV com um elevado grau de pureza, e que vêm demonstrar que mesmo na ausência de *traps* que afectem o transporte de electrões, o PPV tem tendência a ser melhor transportador de lacunas do que de electrões devido às suas propriedades moleculares.

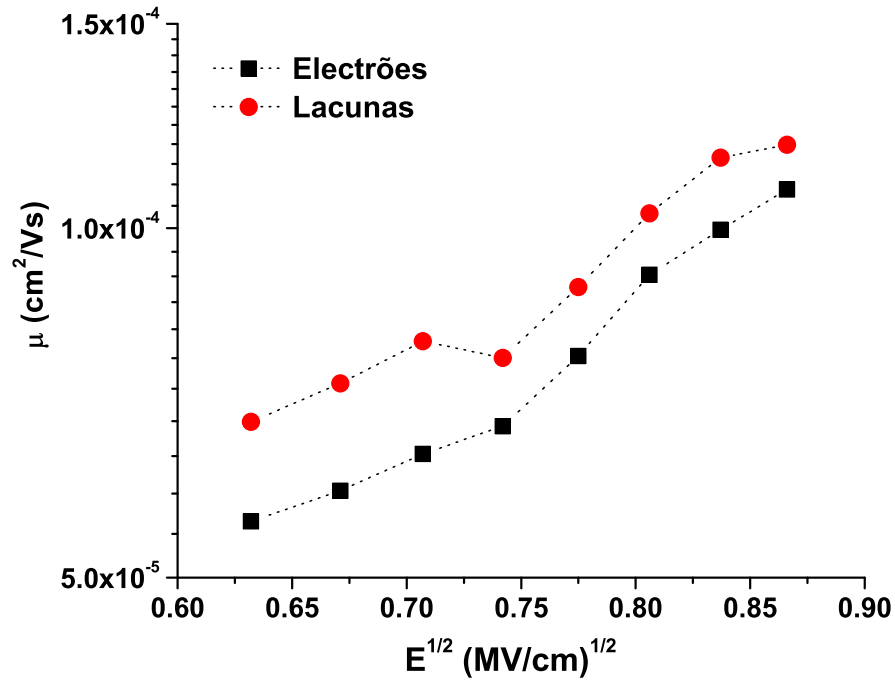


Figura 3.16: Efeito do campo eléctrico aplicado nas mobilidade de electrões e de lacunas, calculadas por aplicação da Eq. 2.20 aos resultados obtidos na simulação da injeção e transporte de carga unipolar num díodo polimérico de PPV com morfologia paralela.

### 3.7 Conclusões

A compreensão do funcionamento de dispositivos electrónicos e optoelectrónicos poliméricos exige um estudo simultâneo dos processos electrónicos que estão na base do funcionamento deste género de dispositivos (ver Figuras 1.3 e 1.6), além dos factores que afectam esses processos e a competição entre si.

Neste capítulo estudámos os processos de injeção, transporte e armazenamento de carga unipolar em díodos poliméricos tendo em conta não só a influência da morfologia do material, nomeadamente a orientação dos segmentos conjugados relativamente à superfície dos eléctrodos, mas também as suas propriedades moleculares. Apesar de ser aceite pela comunidade científica que o processo de injeção de carga depende do processo de transporte da mesma, os nossos resultados demonstram que a morfologia do polímero afecta o processo de injeção de carga devido à dificuldade no seu transporte, em especial em filmes poliméricos onde os segmentos apresentam uma orientação perpendicular à superfície dos eléctrodos. Contudo, a distribuição espacial da injeção de carga depende apenas do arranjo espacial dos segmentos conjugados, sendo indepen-

dente da morfologia do polímero e ocorre essencialmente para segmentos com maior comprimento de conjugação.

O facto de existir uma dependência quase exponencial da densidade de corrente com a intensidade do campo eléctrico aplicado para a morfologia paralela, tal não se verifica para as morfologias aleatória e perpendicular nas condições de simulação impostas. Estes resultados sugerem que em termos experimentais é a morfologia paralela que domina as propriedades eléctricas de díodos poliméricos, ocorrendo o transporte de carga principalmente em segmentos com maior comprimento de conjugação.

É interessante notar que, mesmo para um díodo polimérico de PPV sem qualquer tipo de *traps*, a mobilidade das lacunas é superior à dos electrões, o que comprova que a baixa mobilidade dos electrões no PPV determinada em termos experimentais não é só devida à existência de *traps* que afectam o seu transporte mas deve-setambém às propriedades moleculares deste polímero que favorecerem o transporte de lacunas.

Os nossos resultados demonstram ainda que a dependência das propriedades eléctricas de um díodo polimérico com a alteração da estrutura química do polímero, resulta na alteração das propriedades moleculares do polímero e, consequentemente, leva à alteração da desordem energética presente na rede polimérica. Com o estudo do PPV e de alguns dos seus derivados, demonstrámos que a alteração da estrutura química do polímero conjugado afecta a eficiência de injeção de carga, resultante da dependência do transporte de carga com a desordem energética em redes poliméricas com morfologia paralela. Consequentemente, há uma dependência da densidade de corrente, da densidade de carga e do campo eléctrico interno com a estrutura química do polímero.

O modelo por nós desenvolvido estabelece uma relação clara e directa entre as propriedades moleculares do polímero conjugado e as propriedades eléctricas dos díodos poliméricos, sem o recurso ao ajuste de um elevado número de parâmetros, tal como acontece noutros modelos.



## Capítulo 4

# Modelação do Funcionamento de Diodos Poliméricos Bipolares

### 4.1 Introdução

A arquitectura de um diodo polimérico emissor de luz (DPEL) é constituído por uma estrutura em forma de *sandwich* idêntica à representada na Fig. 1.2. Para que este dispositivo seja eficiente é necessário que as quantidades de electrões e lacunas injectadas no polímero semiconductor sejam elevadas e idênticas [19, 98], sendo a injeção destas cargas afectada não só pelas barreiras de energia nas interfaces eléctrodo/polímero, mas também pela morfologia do polímero e pelas suas propriedades moleculares tal como demonstramos no capítulo anterior. Se o funcionamento de um diodo polimérico unipolar é, em certa medida, bem conhecido, existindo mesmo expressões analíticas que caracterizam a mobilidade dos portadores de carga neste tipo de materiais, o transporte de carga bipolar num DPEL e consequente recombinação dos portadores de carga de sinal oposto torna o funcionamento deste dispositivo mais complexo e, por vezes, não intuitivo. Tal como a morfologia do polímero e as suas propriedades moleculares afectam o processo de injeção e transporte de carga unipolar em diodos poliméricos discutidos no Capítulo 3, também é de esperar que os mesmos factores governem o processo de recombinação de carga dentro do filme polimérico, afectando desta forma a eficiência do DPEL.

Utilizando o modelo mesoscópico descrito no *Capítulo 2*, iremos neste capítulo apresentar os resultados do estudo da influência das propriedades moleculares, da morfologia do polímero e da arquitectura do dispositivo no funcionamento de diodos poliméricos bipolares. Após a apresentação das condições de simulação consideradas, o capítulo inicia-se com a descrição dos resultados obtidos no estudo da influência da

morfologia no funcionamento de um díodo polimérico de PPV com injeção de carga bipolar. Como alteração da estrutura química do polímero afecta não só as propriedades eléctricas, mas também ópticas, iremos seguidamente apresentar e discutir os resultados obtidos na simulação do funcionamento de um DPEL com camada activa constituída por derivados de PPV.

Uma das formas de aumentar a eficiência deste tipo de dispositivos, é alterar a arquitectura da camada activa, nomeadamente o uso de uma dupla camada de material polimérico onde ambos os materiais podem ser opticamente activos. Este capítulo termina com a apresentação dos resultados obtidos com o nosso Modelo Mesoscópico sobre a influência do uso de uma dupla camada polimérica no funcionamento de um DPEL, bem como a influência do perfil da interface no funcionamento do dispositivo.

## **4.2 Condições de Simulação da Injecção, Transporte e Recombinação de Carga Bipolar em Díodos Poliméricos**

Na ausência de qualquer tipo de *traps*, a injeção e transporte simultâneo de electrões e lacunas dentro da rede polimérica de um DPEL é essencialmente controlado pela altura da barreira de energia estabelecida entre os eléctrodos e o polímero, uma vez que este é um dos principais parâmetros que controla a quantidade de carga presente dentro da rede polimérica e, como tal, o número de recombinações de pares electrão-lacuna que ocorrem no interior da camada polimérica [105]. No entanto, uma vez que a morfologia do polímero à nanoescala é anisotrópica, o contributo de regiões onde o empacotamento das cadeias poliméricas é elevado (isto é, zonas ordenadas) e de regiões onde o empacotamento é mínimo (isto é, zonas amorfas), para o funcionamento do DPEL é diferente e, como tal, é necessário compreender de que forma a morfologia desses regiões afectam a eficiência do dispositivo.

Neste sentido, para compreendermos de que forma a orientação dos segmentos poliméricos conjugados afecta todos os processos electrónicos considerados no nosso modelo de funcionamento de um díodo polimérico emissor de luz, realizamos simulações de um DPEL de PPV onde os segmentos conjugados apresentam orientações paralela, perpendicular e aleatória relativamente à superfície dos eléctrodos e onde o trabalho de extracção dos eléctrodos é escolhido tal forma que os contactos ânodo/polímero e cá-



todo/polímero sejam perfeitamente óhmicos permitindo, assim, a injeção e transporte de uma grande quantidade de carga bipolar.

O interesse em obter díodos poliméricos emissores de luz cuja camada activa seja fácil de processar além de permitir a emissão de luz noutros comprimentos de onda, levou a que se utilizassem outros derivados de PPV por manipulação química. No entanto, e tal como já foi discutido no capítulo anterior, a alteração da estrutura química do PPV leva, por si só, a uma alteração da desordem energética dentro do filme semiconductor e, consequentemente, à alteração do funcionamento do DPEL. Para estudarmos este efeito foram realizadas simulações do funcionamento destes dispositivos com os derivados de PPV ilustrados na Fig. 3.1 e as propriedades moleculares obtidas por intermédio de cálculos atomísticos (ver Fig. 3.2 e Tabela 3.1).

Tabela 4.1: Condições de simulação de um díodo polimérico emissor de luz.

Parâmetro	
Morfologia	Paralela/Perpendicular/Aleatória
Contactos	Óhmicos
Polímero	PPV e derivados de PPV
Arquitectura	Camada Única e Camada Dupla
Campo Eléctrico Aplicado	0.35 MV/cm a 0.75 MV/cm

Para compreendermos de que forma a arquitectura de um DPEL afecta o seu funcionamento, simulámos o funcionamento de um DPEL com uma dupla camada polimérica na presença de contactos óhmicos, comparando os resultados destas simulações, correspondendo a interfaces polímero/polímero mal e bem definidas, com os obtidos na simulação de um dispositivo com uma única camada activa de cada polímero.

A Tabela 4.1 resume as condições de simulação descritas.

### 4.3 Influência da Orientação dos Segmentos Conjugados no Funcionamento de um DPEL de PPV

Na construção de um DPEL com uma única camada é usual depositar a camada polimérica activa em solução utilizando a técnica de *spin-coating*, o que acaba por influenciar a morfologia do filme polimérico à nanoescala levando a que os segmentos conjugados

das cadeias poliméricas adquiram preferencialmente uma orientação paralela à superfície dos eléctrodos (ver a Fig. 2.3).

Utilizando o nosso Modelo Mesoscópico para simular o funcionamento de um DPEL de PPV onde os segmentos conjugados possuem uma orientação paralela aos eléctrodos e variando a intensidade do campo eléctrico externo é possível determinar a densidade de corrente que passa através do dispositivo. Os resultados obtidos são

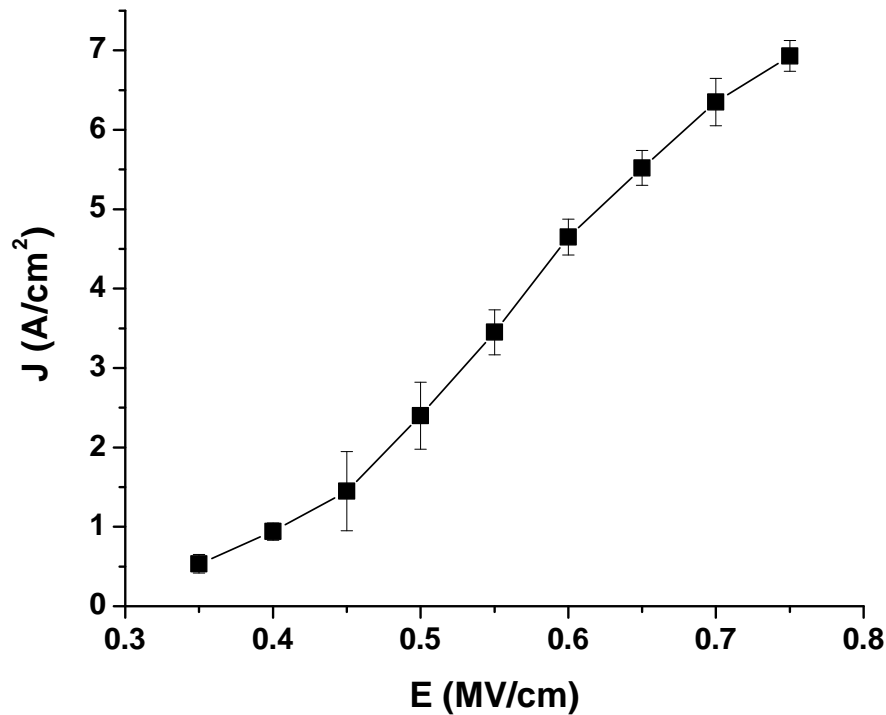


Figura 4.1: Variação da densidade de corrente ( $J$ ) com o aumento do campo eléctrico externo ( $E$ ) para um díodo polimérico emissor de luz de PPV com morfologia paralela. A linha contínua serve apenas como guia.

mostrados na Fig. 4.1. É possível observar que, na presença de contactos perfeitamente óhmicos e no caso do transporte bipolar de carga, o perfil da curva da densidade de corrente versus campo eléctrico aplicado é diferente da obtida para o transporte unipolar de carga num díodo polimérico de PPV em condições de simulação idênticas (ver Fig. 3.8). Apesar de ocorrer um aumento da densidade de corrente com o aumento do campo eléctrico aplicado, uma análise mais cuidada da Fig. 4.1 leva-nos a verificar que para valores mais baixos do campo eléctrico externo há um aumento quase exponencial da densidade de corrente que é típico deste tipo de dispositivos [97]. No entanto, à medida que o campo eléctrico aumenta a densidade de corrente aumenta de forma menos

acentuada até atingir um regime de saturação (situação não atingida nestas simulações).

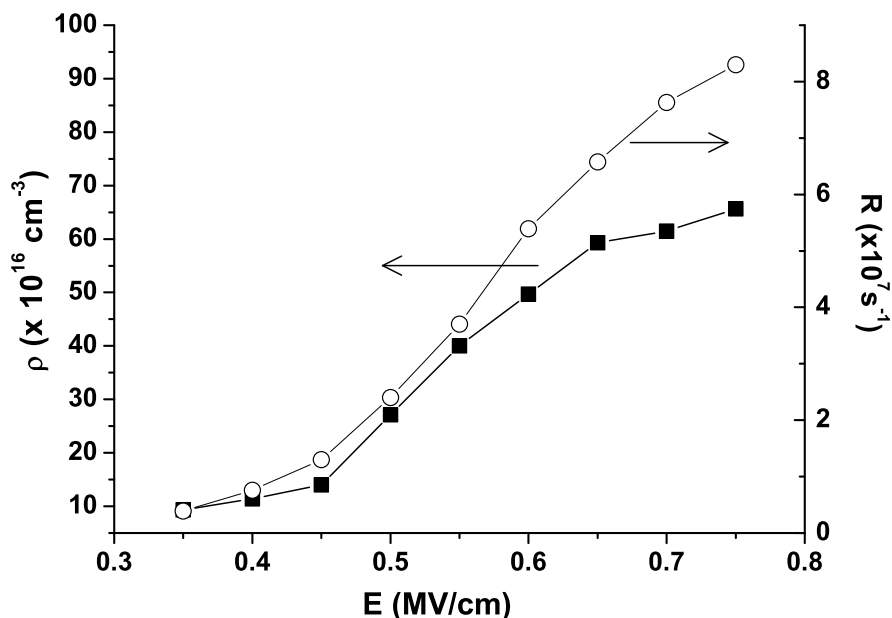


Figura 4.2: Variação da densidade de carga ( $\rho$ ) (quadrados a cheio) e da taxa de recombinação ( $R$ ) (círculos a vazios) com o aumento da intensidade do campo eléctrico externo ( $E$ ) para um díodo polimérico emissor de luz de PPV com morfologia paralela. A linha contínua serve apenas como guia.

A dependência da densidade de corrente com o campo eléctrico aplicado também se reflecte na densidade de carga ( $\rho$ ) presente dentro da rede polimérica no estado estacionário, assim como na taxa de recombinação de carga ( $R$ ), que aumentam com o aumento da intensidade desse campo (ver Fig 4.2). Os nossos resultados sugerem que a alteração do perfil da densidade de corrente para campos mais elevados é devido à contribuição da distribuição espacial de carga dentro da rede polimérica, que acaba por limitar a injeção, estando a recombinação de carga limitada pela probabilidade de duas cargas de sinais contrários se encontrarem num mesmo segmento conjugado. A saturação da densidade de corrente deverá ocorrer numa situação limite em que não ocorre variação na injeção de carga com o aumento do campo eléctrico aplicado. Comparando a variação da densidade de corrente e da taxa de recombinação com o aumento da intensidade do campo eléctrico aplicado (ver Fig. 4.1 e 4.2) é possível ver que o perfil destas grandezas é em tudo idêntico, o que está de acordo com resultados de medições experimentais em dispositivos idênticos àqueles simulados onde evidenciam igual comportamento para essas grandezas [15].

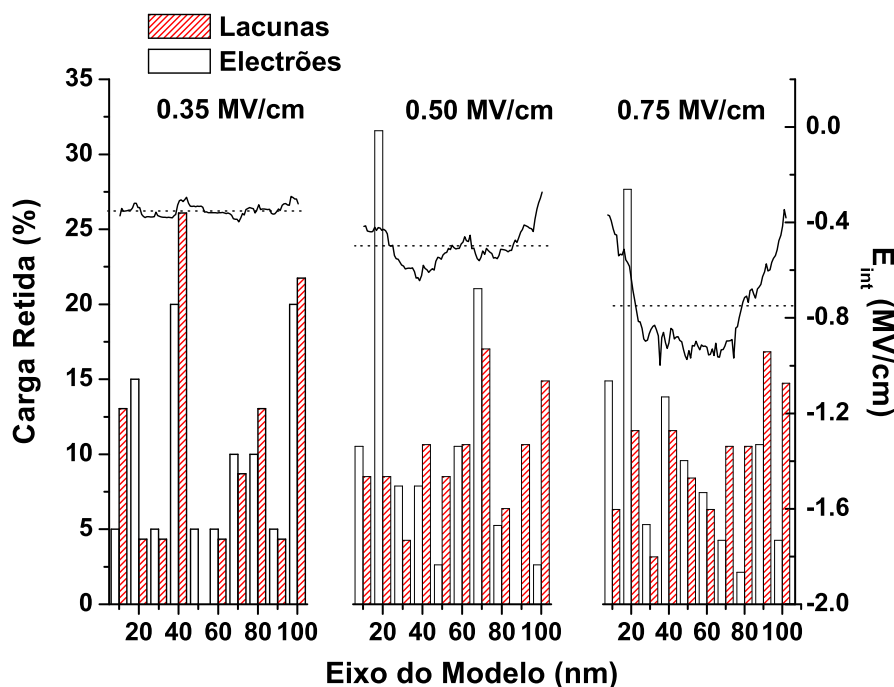


Figura 4.3: Distribuição de electrões (rectângulos a branco), e de lacunas (rectângulos a tracejado) num DPEL de PPV com morfologia paralela e campo eléctrico interno ( $E_{Int.}$ ) ao longo do eixo perpendicular à superfície dos eléctrodos (eixo do modelo) para valores da intensidade do campo eléctrico aplicado iguais a 0.35 MV/cm, 0.50 MV/cm e 0.75 MV/cm (representado pela linha a tracejado).

O efeito da distribuição espacial de carga no processo de injeção está bem patente na Fig. 4.3 que mostra a distribuição de carga dentro do filme polimérico (isto é, electrões e lacunas), bem como a variação do campo eléctrico interno ( $E_{Int.}$ ), para diferentes valores da intensidade do campo eléctrico externo ( $E_{Ext.}$ ). Um aumento do  $E_{Ext.}$  leva a uma alteração da distribuição espacial de carga, tendendo esta para uma distribuição gradual de lacunas (electrões) do ânodo (100 nm)(cátodo (0 nm)) em direcção ao eléctrodo oposto, que está em concordância com os resultados obtidos por Blom *et. al.* no estudo de um DPEL constituída por um derivado de PPV [137]. Tal distribuição acaba por se reflectir no perfil do campo eléctrico interno ( $E_{Int.}$ ) que passa de uma situação em que este é praticamente uniforme e igual ao campo eléctrico aplicado ( $E_{Ext.} = 0.35$  MV/cm), para uma situação em que  $E_{Int.} < E_{Ext.}$  na posição central do filme polimérico e  $E_{Int.} > E_{Ext.}$  junto aos eléctrodos. Apesar do valor apresentado para o  $E_{Int.}$  ser um valor médio, o valor reduzido do campo eléctrico interno junto aos eléctrodos reflecte o facto deste pouco contribuir para a injeção de carga o que suporta a ideia que neste regime de funcionamento do dispositivo, a injeção de carga é limitada

pela distribuição espacial da mesma no interior do dispositivo.

Apesar de ocorrer um aumento da taxa de recombinação de carga com o aumento da intensidade do campo eléctrico aplicado, a distribuição espacial de carga leva a que a probabilidade de duas cargas de sinais opostos se encontrarem num mesmo segmento conjugado e se recombinarem varie ao longo do eixo perpendicular à superfície dos eléctrodos (eixo do modelo) consoante o campo aplicado. A Fig. 4.4 mostra a variação

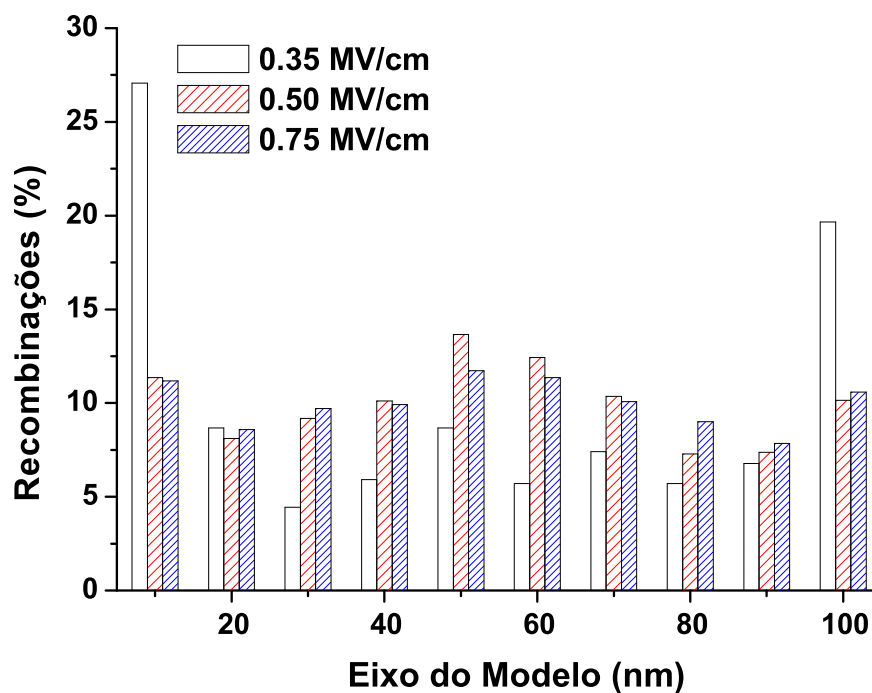


Figura 4.4: Variação da fracção de carga sujeita a recombinação ao longo do eixo perpendicular à superfície dos eléctrodos (eixo do modelo) num díodo polimérico emissor de luz de PPV com morfologia paralela e para um campo eléctrico aplicado com intensidade igual a 0.35 MV/cm (barras a branco), 0.50 MV/cm (barras com preenchimento a tracejado espaçado) e 0.75 MV/cm (barras com preenchimento a tracejado denso).

da fracção de carga sujeita a recombinação ao longo do eixo do modelo com o aumento do campo eléctrico aplicado. Da análise desta figura é possível salientar que:

- i. Há uma número significativo de recombinação de carga junto da interface com os eléctrodos, em especial junto do cátodo (0 nm) para baixos valores do campo eléctrico externo. É curioso notar que este resultado é semelhante aos resultados publicados na literatura [137] para dispositivos idênticos mas onde a presença de *traps* condiciona o transporte de electrões. Apesar do elevado número de recombinações de carga junto do cátodo nos dispositivos experimentais ser justificado

apenas com base na baixa mobilidade dos electrões em derivados do PPV, os nossos resultados sugerem que as propriedades moleculares do PPV favorecem por si só a recombinação de carga junto deste eléctrodo. Contudo, temos que ter em conta que a formação de excitões singuleto resultante da recombinação de carga junto dos eléctrodos não irá contribuir para a fluorescência [21, 45, 183] e, como tal, para a eficiência do dispositivo devido ao *quenching* desses excitões resultante da sua interacção com os eléctrodos;

- ii. Um aumento da intensidade do campo eléctrico aplicado reduz o número de recombinações de carga junto dos eléctrodos como resultado do aumento do transporte de carga com o aumento do campo aplicado, o que leva a que a probabilidade de duas cargas se recombinarem no centro da rede polimérica aumente e diminua a sua probabilidade de recombinação junto das interfaces com os eléctrodos;
- iii. Curiosamente, nas condições de simulação consideradas no nosso estudo, verifica-se uma deslocação da eficiência de recombinação de carga para junto do ânodo (100 nm). Para baixos valores da intensidade do campo eléctrico aplicado, a maior mobilidade das lacunas no PPV leva a que a fracção de carga sujeita a recombinação junto do cátodo (0 nm) seja superior à do ânodo (100 nm). No entanto, o aumento do campo aplicado leva a que a probabilidade de duas cargas de sinal oposto se recombinarem se desloque para junto o ânodo, reduzindo a contribuição destes excitões para a fluorescência devido ao efeito do ânodo na extinção dos mesmos [21].

Se para os diferentes valores do campo eléctrico aplicado analisarmos a distribuição de electrões e lacunas, bem como das posições onde ocorre a recombinação em função do comprimento dos segmentos conjugados (ver Fig. 4.5), é possível observar que a distribuição de carga respeita, em certa medida, a distribuição gaussiana do comprimento dos segmentos conjugados nas redes poliméricas em estudo. Contudo, é interessante notar que a recombinação de carga ocorre essencialmente em segmentos com comprimento de conjugação superiores à média (7 monómeros), o que sugere que os segmentos mais longos são mais eficientes no processo de recombinação de carga.

Tal como já foi anteriormente referido, a presença de zonas ou domínios com morfologia perpendicular ou aleatória, isto é, onde os segmentos conjugados possuem o seu eixo molecular com orientação perpendicular ou aleatória relativamente à superfície dos eléctrodos, pode levar a que o funcionamento de um DPEL seja diferente do que se observa quando os segmentos possuem uma orientação paralela aos eléctrodos.

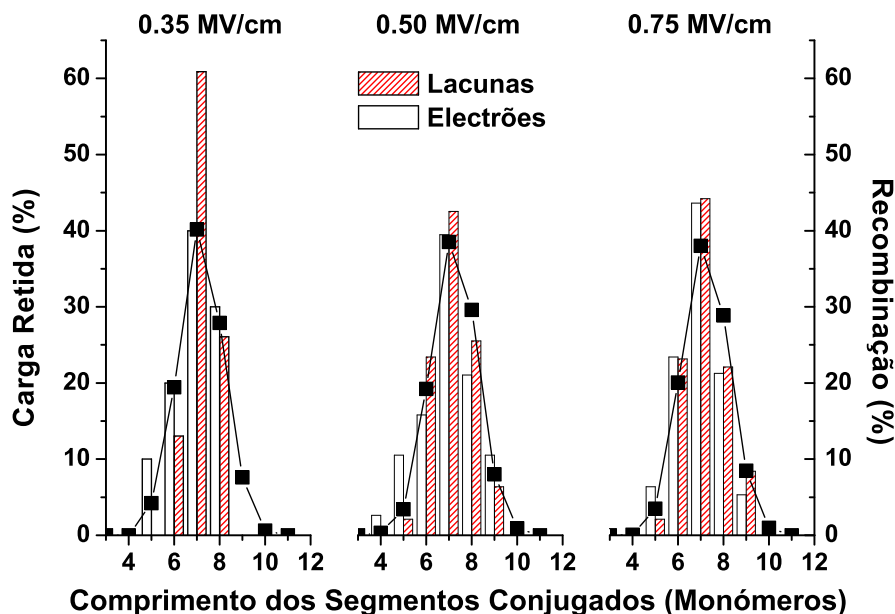


Figura 4.5: Percentagem de electrões (barras a branco), lacunas (barras a tracejado) e recombinação de carga (quadrados) dentro da rede polimérica por comprimento de segmento conjugado e para a intensidade do campo eléctrico aplicado igual a 0.35 MV/cm, 0.50 MV/cm e 0.75 MV/cm. As linhas que unem os quadrados servem apenas de guia.

Tendo em conta as condições de simulação descritas na Tabela 4.1 e usando o Modelo Mesoscópico descrito anteriormente, obtivemos as propriedades eléctricas para um DPEL de PPV onde a rede polimérica possui os segmentos conjugados com uma orientação perpendicular e aleatória relativamente à superfície dos eléctrodos.

Na Fig. 4.6 vemos que a densidade de corrente ( $J$ ) aumenta quando a intensidade do campo eléctrico aplicado aumenta de 0.35 MV/cm para 0.75 MV/cm, sendo este efeito mais notório para a rede polimérica de PPV com morfologia aleatória. Comparando as Figuras 4.1 e 4.6 podemos constatar que a variação da densidade de corrente com o campo eléctrico aplicado depende da morfologia da rede polimérica, sendo esta dependência idêntica à obtida no nosso estudo para o transporte de carga unipolar em díodos poliméricos de PPV, sendo contudo os valores obtidos para a densidade de corrente bipolar superiores aos obtidos para o transporte de carga unipolar, como seria de esperar. Este resultado sugere que a presença de domínios com morfologia perpendicular limita o transporte de carga dentro da rede polimérica.

Se analisarmos a dependência da densidade de carga ( $\rho$ ) e taxa de recombinação de carga ( $R$ ) dentro da rede polimérica de PPV com o aumento da intensidade do campo

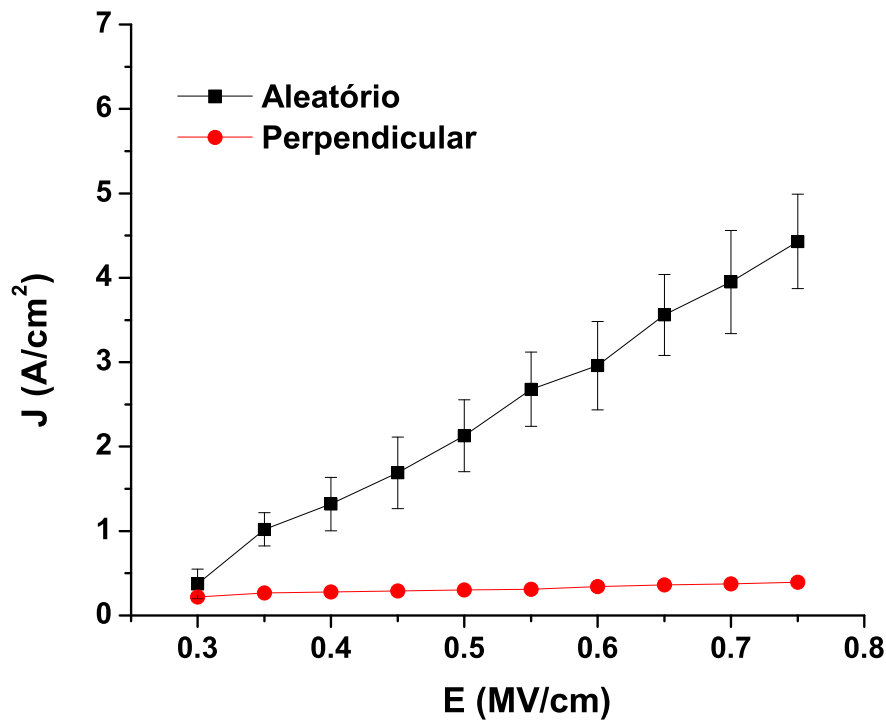


Figura 4.6: Variação da densidade de corrente ( $J$ ) com o aumento do campo eléctrico externo ( $E_{Ext.}$ ) para um diodo polimérico emissor de luz de PPV com morfologia aleatória (quadrados) e perpendicular (círculos). As linhas que unem os pontos apenas servem de guia.

eléctrico aplicado (ver Fig. 4.7), é possível observar que:

- i. O perfil de variação da taxa de recombinação dos portadores de carga com o campo eléctrico aplicado é semelhante ao perfil da densidade de corrente em função do mesmo campo, sendo este comportamento dependente da morfologia da rede polimérica;
- ii. Comparando com os resultados obtidos para a rede polimérica com morfologia paralela (Fig. 4.2) é possível observar que ocorre maior acumulação de carga no DPEL com morfologia perpendicular, comparativamente com a morfologia aleatória e paralela. No entanto, tal não se traduz num aumento da taxa de recombinação dentro do dispositivo, o que nos leva a concluir que nas condições de funcionamento impostas nas nossas simulações o aumento da eficiência do dispositivo em função do campo eléctrico aplicado depende mais variação da densidade de corrente do que da densidade de carga armazenada dentro da rede polimérica.



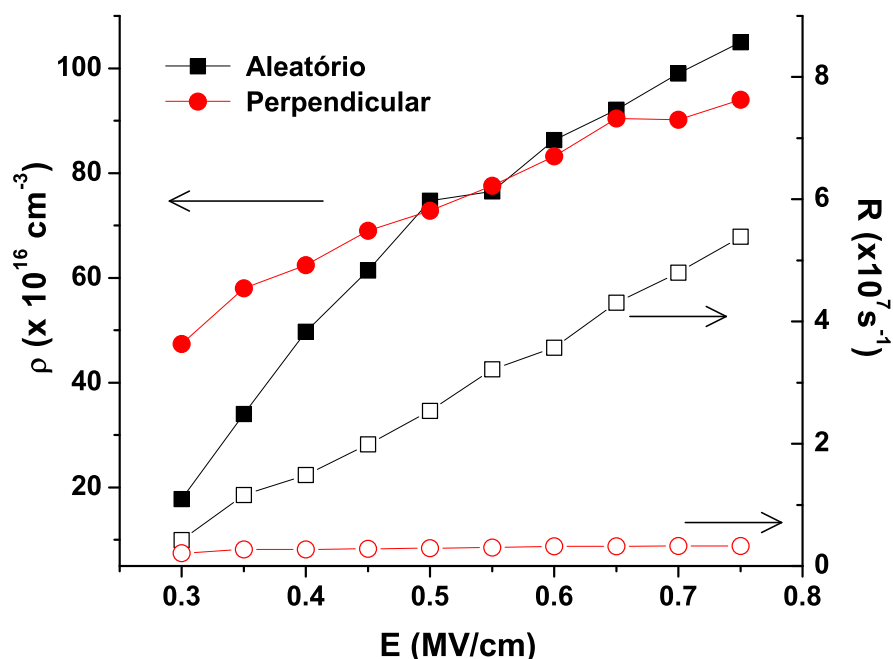


Figura 4.7: Variação da densidade de carga ( $\rho$ ) (símbolos preenchidos) e da taxa de recombinação ( $R$ ) (símbolos vazios) com o aumento do campo eléctrico externo ( $E_{Ext.}$ ) para um diodo polimérico emissor de luz de PPV com morfologia aleatória (quadrados) e perpendicular (círculos). As linhas que unem os símbolos servem apenas de guia.

Tal como foi obtido para o DPEL com morfologia paralela, também para as morfologias perpendicular e aleatória ocorre uma alteração da distribuição de carga dentro da rede polimérica com o aumento da intensidade do campo eléctrico aplicado e, consequentemente, do campo eléctrico interno (Fig. 4.8). Contudo, uma vez que a acumulação de carga dentro das redes poliméricas depende da orientação dos segmentos conjugados relativamente à superfície dos eléctrodos e da intensidade do campo eléctrico aplicado, tal leva a uma alteração da distribuição de carga dentro da rede polimérica e, consequentemente, do campo eléctrico interno, sendo este efeito mais notório para a rede polimérica com morfologia perpendicular. Os nossos resultados mostram uma grande variação do campo eléctrico interno relativamente ao campo eléctrico aplicado para esta morfologia, sendo este efeito mais notório à medida que se aumenta a intensidade do campo eléctrico aplicado. Este resultado leva-nos a concluir que a forte variação do campo eléctrico interno na morfologia perpendicular pode facilmente levar à dissociação dos excitações [67] formados em domínios poliméricos com esta morfologia e desta forma reduzir a sua contribuição para a electroluminescência do DPEL.

Apesar dos nossos resultados sugerirem a baixa contribuição dos domínios com

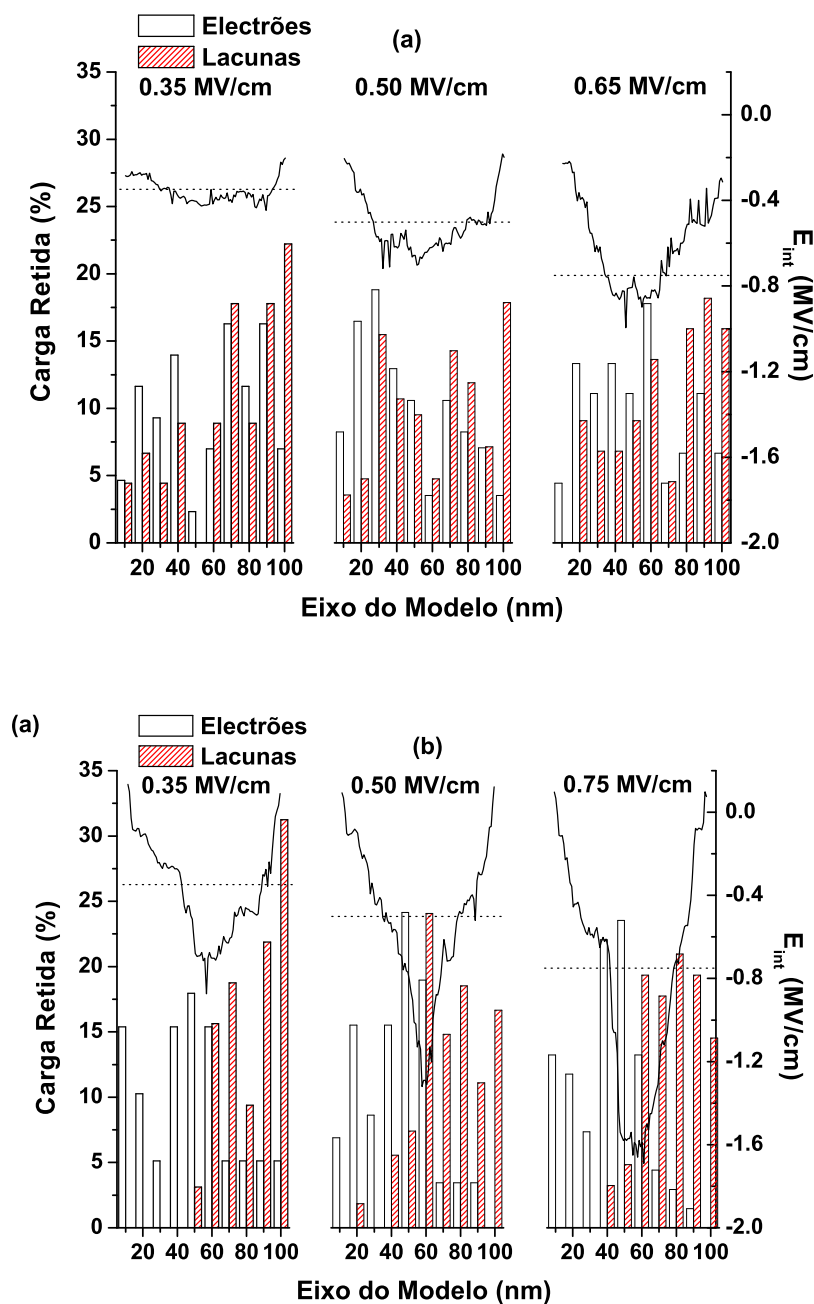


Figura 4.8: Distribuição de electrões (rectângulos a branco), e de lacunas (rectângulos a tracejado) e campo eléctrico interno ( $E_{Int.}$ ) (linha contínua) ao longo do eixo perpendicular aos eléctrodos (eixo do modelo) para valores da intensidade do campo eléctrico externo iguais a 0.35 MV/cm, 0.50 MV/cm e 0.75 MV/cm (representado pela linha a tracejado), e para redes poliméricas de PPV com morfologia aleatória (a) e perpendicular (b).

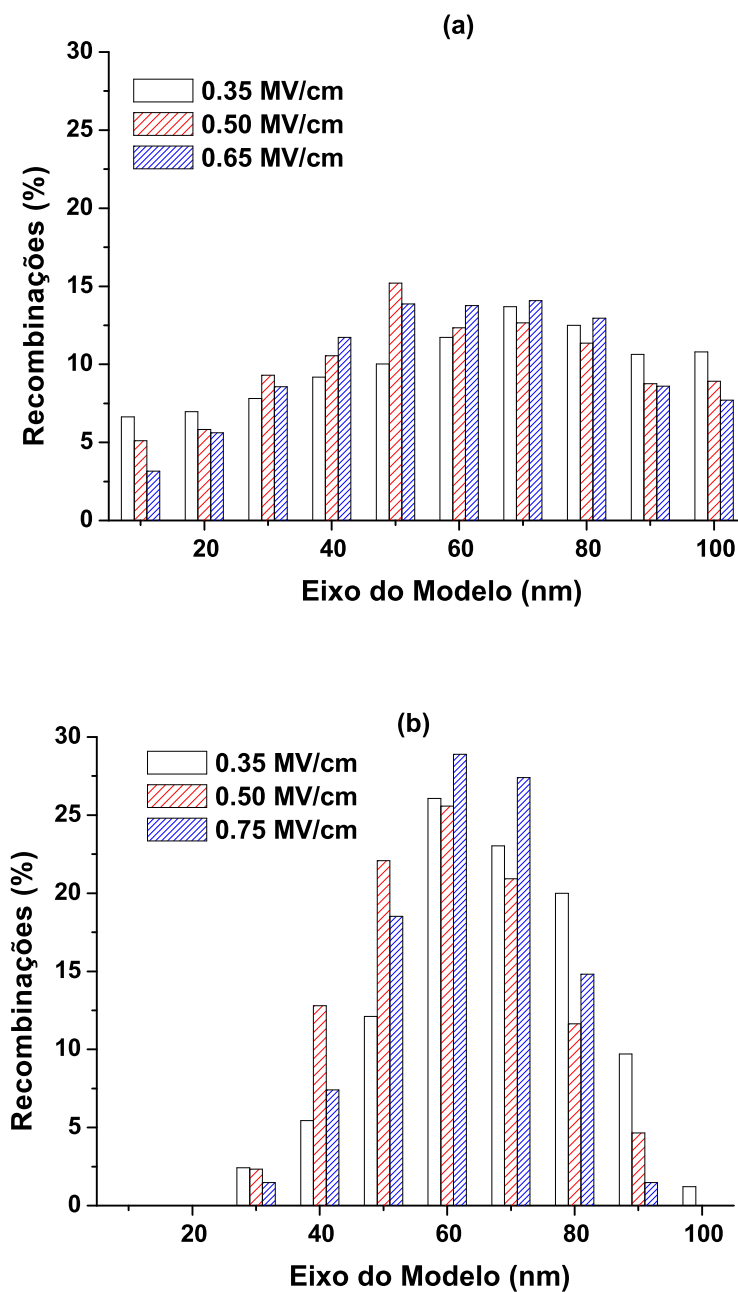


Figura 4.9: Variação da percentagem de carga sujeita a recombinação ao longo do eixo perpendicular à superfície dos eléctrodos (eixo do modelo) num díodo polimérico emissor de luz de PPV com morfologia aleatória (a) e perpendicular (b) e para um campo eléctrico aplicado com intensidades igual a 0.35 MV/cm (barras a branco), 0.50 MV/cm (barras com preenchimento a tracejado espaçado) e 0.75 MV/cm (barras com preenchimento a tracejado denso).

morfologia perpendicular para a electroluminescência do DPEL resultante da elevada probabilidade de dissociação dos excitões nesses domínios, surpreendentemente os mesmos resultados mostram que é para esta morfologia onde a recombinação ocorre essencialmente no centro da rede polimérica sendo desprezável ou nula junto dos eléctrodos (ver Fig. 4.9), sendo este efeito mais notório à medida que se aumenta a intensidade do campo eléctrico aplicado. No caso da morfologia aleatória, os nossos resultados mostram que o perfil de recombinação de carga é intermédio entre os obtidos para as morfologias paralela e perpendicular.

A dependência das zonas de maior eficiência de recombinação de carga dentro da rede polimérica com a morfologia do polímero pode explicar os resultados obtidos por Lidzey *et. al.* [165] os quais atribuíram a elevada não-uniformidade da electroluminescência de um derivado de PPV à nanoescala como resultado das variações da morfologia do polímero. Esta explicação é totalmente plausível se tivermos em conta os nossos resultados de dependência da eficiência de recombinação de carga com a morfologia do polímero e o facto do excitão singuleto intramolecular orientar-se segundo o eixo molecular do segmento conjugado [130] e, portanto, o seu decaimento radiativo levar à emissão de um fotão na direcção normal ao eixo molecular e, como tal, dependente da orientação do segmento. Por outro lado, a elevada acumulação de carga em redes poliméricas com morfologia perpendicular traduz-se numa forte variação do campo eléctrico interno que pode levar à extinção dos excitões singuleto formados [67] longe dos eléctrodos, que são aqueles que poderiam dar origem à electroluminescência nos domínios com esta morfologia.

## 4.4 Influência das Propriedades Moleculares no Funcionamento de um DPEL

A alteração da estrutura química do polímero utilizado num díodo polimérico emissor de luz (DPEL) tem como principais objectivos facilitar o processamento do polímero em solução [184], bem como aumentar a eficiência do dispositivo em que é utilizado, aumentando o transporte de carga [37], alterar a cor emitida pelo dispositivo [10] e a sua estabilidade ao longo do tempo [15]. No entanto, esta alteração da estrutura química do polímero acarreta diversas alterações nas propriedades do semiconductor polimérico, quer ao nível da sua morfologia à nanoescala (isto é, o arranjo espacial dos segmentos conjugados das cadeias vai depender dos grupos laterais adicionados à cadeia principal

e das condições de deposição) [35, 55, 184] quer ao nível das propriedades moleculares (isto é, os valores da afinidade electrónica, energia de ionização, mobilidade intramolecular e energia dos excitões intramoleculares formados nos segmentos conjugados das cadeias poliméricas) [144]. Assim, em resultado destas alterações há uma dependência do funcionamento do DPEL com a estrutura química do polímero.

Utilizando o nosso Modelo Mesoscópico simulámos o funcionamento de um DPEL com morfologia da rede polimérica paralela, variando apenas o tipo de polímero semiconductor, cujas propriedades moleculares encontram-se apresentadas na figura 3.2 e na Tabela 3.1. Os resultados obtidos para a densidade de corrente versus campo eléctrico

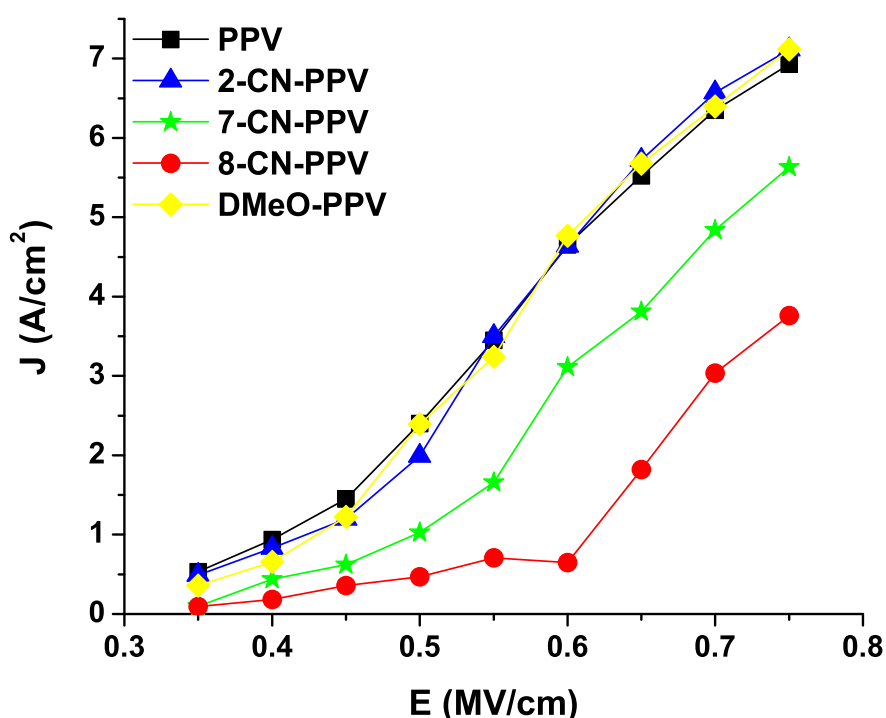


Figura 4.10: Variação da densidade de corrente ( $J$ ) em função do campo eléctrico aplicado calculado para o funcionamento de díodos poliméricos emissores de luz, com morfologia paralela, quando a camada activa é composta por PPV (quadrados), 2-CN-PPV (triângulos), 7-CN-PPV (estrelas), 8-CN-PPV (círculos) e DMeO-PPV (losangos). As linhas servem apenas como guia.

aplicado são mostrados na Fig. 4.10. Nesta figura pudemos observar que, independentemente do tipo de polímero, ocorre um aumento da densidade de corrente ( $J$ ) com o aumento do campo eléctrico externo. Contudo, este aumento não é igual para todos os derivados de PPV estudados, verificando-se um aumento menos significativo para o 7-CN-PPV e 8-CN-PPV que é devido à baixa eficiência de injeção de carga nestes

derivados do PPV para a rede polimérica com morfologia paralela, tal como já foi demonstrado no Capítulo 3. Para o 2-CN-PPV e DMeO-PPV, o aumento da densidade de corrente com o aumento da intensidade do campo eléctrico aplicado é idêntico ao obtido para o PPV, onde para baixos valores do campo eléctrico aplicado o aumento da densidade de corrente com o aumento desse campo aproxima-se de uma exponencial, desviando-se desta tendência para campos eléctricos mais elevados devido à influência da recombinação de carga bipolar no funcionamento do dispositivo. Apesar de ser menos notória, verifica-se um comportamento idêntico para o 7-CN-PPV, sendo este comportamento quase imperceptível para o 8-CN-PPV. Tal como acontece para o PPV,

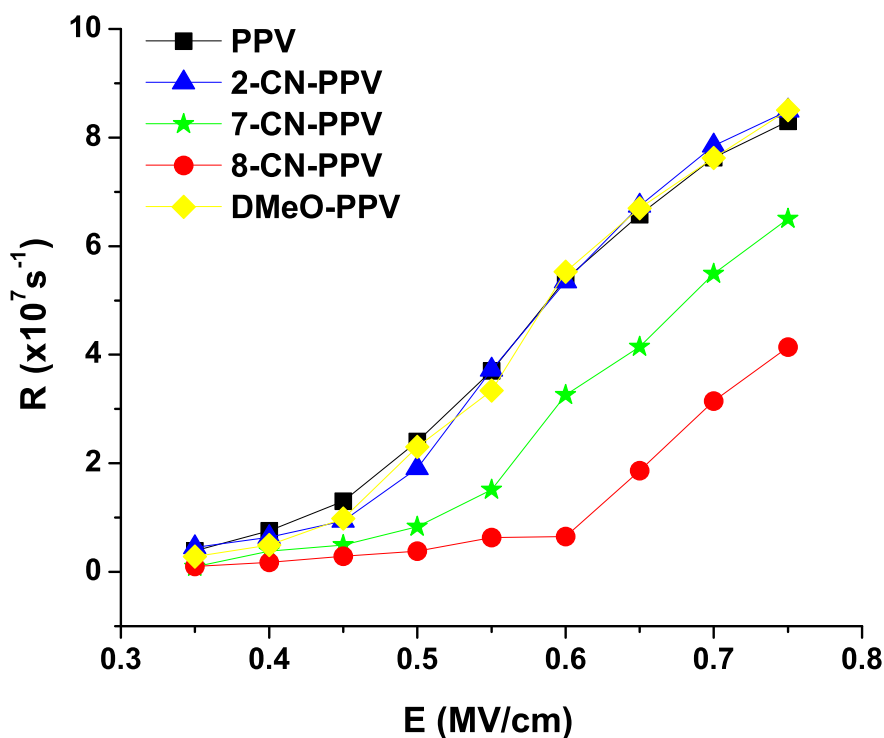


Figura 4.11: Variação da taxa de recombinação ( $R$ ) em função da intensidade do campo eléctrico aplicado  $E$  obtida para o funcionamento de díodos poliméricos emissores de luz, com morfologia paralela, quando a camada activa é composta por PPV (quadrados), 2-CN-PPV (triângulos), 7-CN-PPV (estrelas), 8-CN-PPV (círculos) e DMeO-PPV (losangos).

a taxa de recombinação de carga ( $R$ ) para os derivados de PPV também aumenta com o aumento da intensidade do campo eléctrico aplicado, acompanhando o comportamento da densidade de corrente (ver. Fig. 4.11) Para baixos valores do campo eléctrico aplicado a estrutura química do polímero não afecta significativamente a taxa de recombinação.

nação de carga. No entanto, quando o campo eléctrico aumenta, a taxa de recombinação é menor para o 8-CN-PPV e 7-CN-PPV comparativamente com os restantes derivados de PPV para o mesmo valor do campo eléctrico aplicado. A dependência do processo

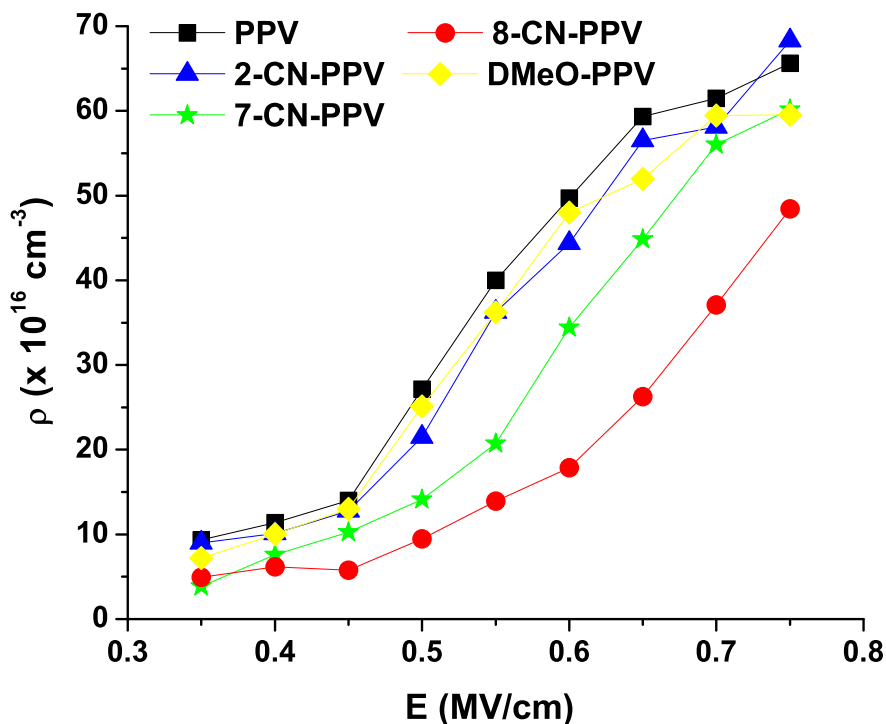


Figura 4.12: Efeito da intensidade do campo eléctrico aplicado na densidade de carga ( $\rho$ ) armazenada dentro de um díodo polimérico de emissor de luz em regime estacionário quando a camada activa é constituída por PPV (quadrados), 2-CN-PPV (triângulos), 7-CN-PPV (estrelas), 8-CN-PPV (círculos) e DMeO-PPV (losangos) e quando a orientação dos segmentos conjugados da rede polimérica é paralela à superfície dos eléctrodos. As linhas servem apenas como guia.

de injeção e transporte de carga unipolar com a desordem energética, resultante da alteração da estrutura química do polímero, também se faz sentir na injeção e transporte de transporte de carga bipolar em redes poliméricas, o que se traduz numa dependência da quantidade de carga acumulada dentro do semiconductor com a estrutura química do polímero. A Fig. 4.12 mostra a variação da densidade de carga ( $\rho$ ) com a variação da intensidade do campo eléctrico aplicado para o PPV e respectivos derivados considerados neste estudo. Os nossos resultados mostram que no 7-CN-PPV e 8-CN-PPV o aumento da densidade de carga armazenada no dispositivo com o aumento do campo eléctrico aplicado apresenta uma variação menos acentuada, sendo de referir que os valores obtidos nas nossas simulações para a densidade de carga no PPV e seus derivados

são da mesma ordem de grandeza dos valores estimados a partir de dados experimentais e publicados na literatura [137].

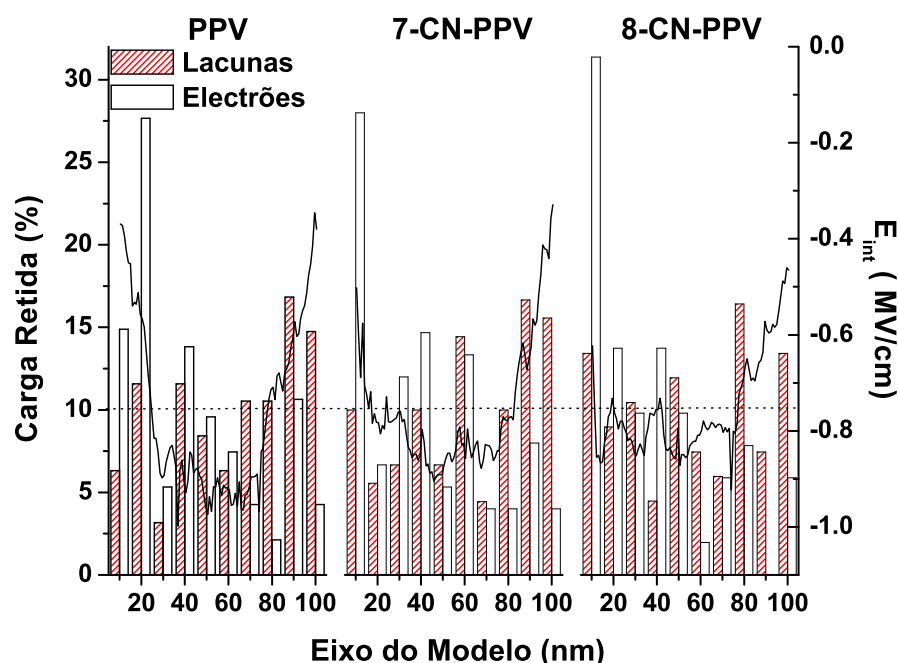


Figura 4.13: Percentagem de lacunas (rectângulos preenchidos) e electrões (rectângulos vazios) distribuidos ao longo do eixo do modelo assim como o campo eléctrico interno ( $E_{Int.}$ ) em redes poliméricas de PPV, 7-CN-PPV e 8-CN-PPV com morfologia paralela e para um campo eléctrico externo de 0.75 MV/cm (linha a tracejado).

A distribuição de carga (electrões e lacunas) dentro da rede polimérica obtida para o 2-CN-PPV e DMeO-PPV é em tudo idêntica à do PPV (ver Fig. 4.13), não existindo grandes diferenças na variação do campo eléctrico interno ( $E_{Int.}$ ) ao longo do eixo do modelo (eixo perpendicular à superfície dos eléctrodos) para o mesmo valor do campo eléctrico aplicado. No entanto o mesmo não acontece para o 7-CN-PPV e 8-CN-PPV, onde para um campo eléctrico aplicado com intensidade igual a 0.75 MV/cm, verifica-se uma elevada fracção de electrões acumulados junto do cátodo (0 nm) não existindo grandes diferenças no perfil de distribuição de carga dentro da rede polimérica com a alteração da estrutura química do polímero. Contudo, o mesmo não se pode dizer da variação do campo eléctrico interno ao longo do eixo perpendicular à superfície dos eléctrodos, sendo esta variação mais notória para o PPV do que para os restantes derivados (ver Fig. 4.13) onde ocorre a maior variação do valor do campo eléctrico interno entre as interfaces eléctrodo/polímero e a região no interior da rede polimérica localizada a meia distância entre os eléctrodos. Tal comportamento é resultado da de-



pendência entre a densidade de carga acumulada dentro da rede polimérica e a estrutura do polímero, resultante da dependência do processo de injeção de carga com a desordem energética. A alteração da desordem energética com a alteração da estrutura do

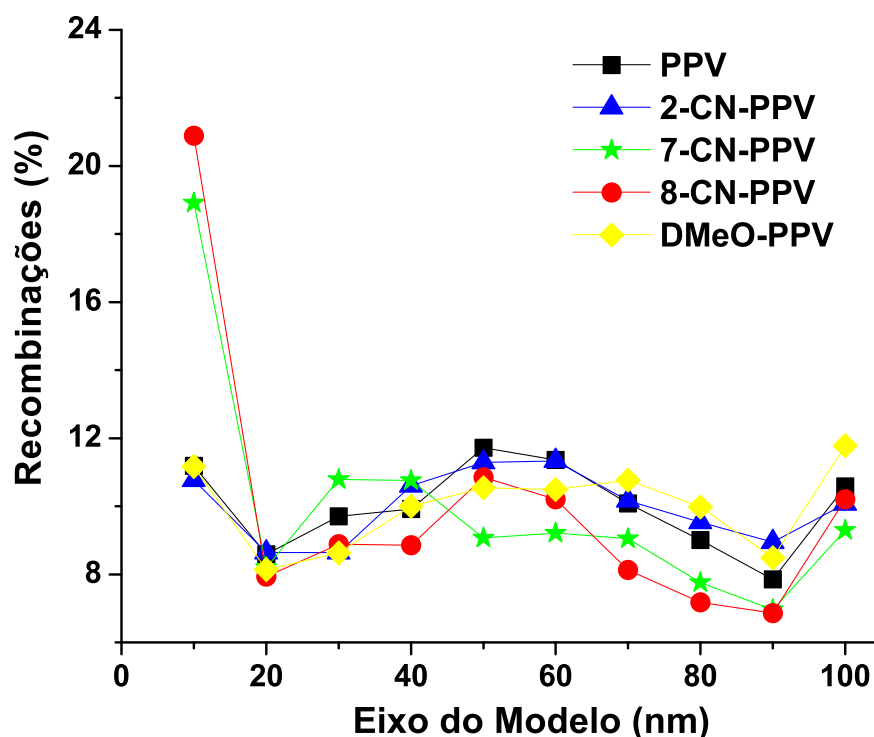


Figura 4.14: Distribuição da fracção de carga sujeita a recombinação ao longo do eixo perpendicular à superfície dos eléctrodos (eixo do modelo) para o PPV (quadrados), 2-CN-PPV (triângulos), 7-CN-PPV (estrelas), 8-CN-PPV (círculos) e DMeO-PPV (losangos) e para uma intensidade do campo eléctrico aplicado de 0.75 MV/cm e uma redes poliméricas com morfologia paralela. As linhas que unem os símbolos apenas servem como guia.

polímero também acaba por se reflectir na distribuição da recombinação entre electrões e lacunas ao longo do eixo perpendicular à superfície dos eléctrodos. Da análise da Fig. 4.14 é possível observar que o 7-CN-PPV e 8-CN-PPV apresentam um número significativo de recombinações de carga junto ao cátodo (0 nm) comparativamente com o PPV e os restantes derivados de PPV, sendo o número de recombinações carga menos significativo junto ao ânodo, independentemente da estrutura química do polímero. Os nossos resultados mostram que este efeito é mais notório para intensidades do campo eléctrico aplicado muito inferiores a 0.75 MV/cm, tal como foi anteriormente obtido para o PPV.

## 4.5 Influência da Arquitectura no Funcionamento de Díodos Poliméricos Bipolares

Os primeiros díodos poliméricos emissores de luz que foram fabricados eram constituídos por uma única camada polimérica activa e apresentavam uma baixa eficiência devido à contribuição de vários factores [9, 28]. Uma das primeiras estratégias para aumentar a eficiência deste tipo de dispositivos foi usar uma dupla camada de dois semicondutores poliméricos entre os eléctrodos. O objectivo desta estratégia era usar dois semicondutores, um que facilitasse o transporte de lacunas e outro o transporte de electrões, e que ambos reduzissem a barreira de energia para a injeção de carga junto à sua interface com o eléctrodo, o levaria não só a um aumento da quantidade de carga injectada no dispositivo como também a um aumento do número de recombinações de carga. Por outro lado, devido às diferentes propriedades moleculares dos dois polímeros, a interface formada entre si constituiria uma barreira de energia que bloquearia o transporte de carga e, desta forma, permitiria ajustar a zona de recombinação de tal modo que a formação de excitações ocorreria longe da interface eléctrodo/polímero, o que deveria reduzir o *quenching* dos excitações junto dos eléctrodos e, assim, permitir um aumento da eficiência do DPEL [185].

Apesar de ser uma ideia simples e engenhosa, os primeiros DPEL fabricados com dupla camada polimérica apresentavam uma eficiência muito menor do que seria de esperar. Uma explicação para a baixa eficiência deste DPEL com dupla camada activa reside no facto de ambos os polímeros partilharem o mesmo solvente, o que leva a que após a deposição do primeiro polímero sobre o ânodo, este seja dissolvido pelo solvente utilizado para depositar o segundo polímero semiconductor, dando origem a uma mistura dos dois polímeros na interface polímero/polímero.

Para compreendermos o efeito da presença e ausência da mistura polímero/polímero no funcionamento de um DPEL com dupla camada polimérica, utilizámos o nosso Modelo Mesoscópico para simular esse efeito no caso de uma rede polimérica constituída por segmentos conjugados dos polímeros PPV e 7-CN-PPV na presença de uma interface bem definida (isto é, com uma variação abrupta da composição na interface polímero/polímero) e de uma interface mal definida (isto é, com uma variação gradual de ambos os polímeros na rede polimérica (ver Fig. 4.15)). Apesar das duas interfaces consideradas no nosso estudo representarem dois casos extremos, existe em ambas as redes poliméricas uma distribuição idêntica do número total de monómeros ao longo do eixo perpendicular à superfície dos eléctrodos, de forma a garantir que a distribuição

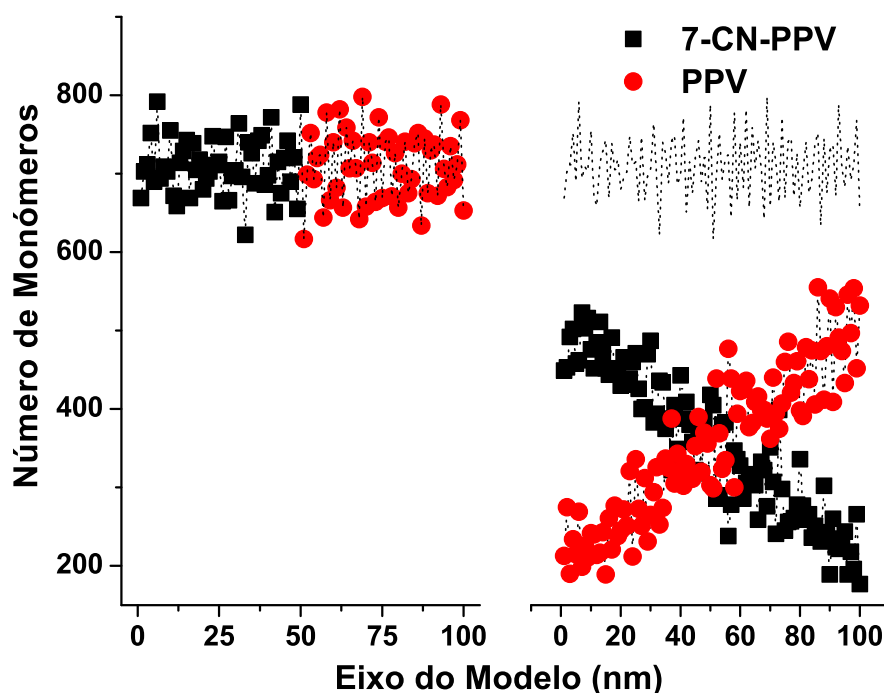


Figura 4.15: Distribuição do número de monómeros de 7-CN-PPV (quadrados) e de PPV (círculos) dentro da rede polimérica ao longo do eixo perpendicular à superfície dos eléctrodos (eixo do modelo) numa estrutura em dupla camada com uma interface bem definida (a) e um gradiente de distribuição de monómeros de ambos os polímeros (interface mal definida) (b). A linha a tracejado em (b) representa a soma do número de monómeros dos dois polímeros.

na distribuição de monómeros não possa influenciar os resultados por nós obtidos.

A formação da interface entre os dois polímeros leva à formação de uma barreira de energia que no caso de uma interface bem definida (isto é, com a total separação dos segmentos conjugados dos dois polímeros e considerando os valores médios da afinidade electrónica ( $\bar{A}$ ) e da energia de ionização ( $\bar{I}$ ), calculados tendo em conta a distribuição estatística do comprimento destes segmentos dentro da rede polimérica) pode ser representado tal como é ilustrado na Fig. 4.16.

#### 4.5.1 Funcionamento de um DPEL com Dupla Camada Polimérica de 7-CN-PPV/PPV

Um dos primeiros DPEL com uma dupla camada de dois semicondutores poliméricos eram constituídos por PPV e um derivado ciano (CN) do PPV [186, 187], onde o

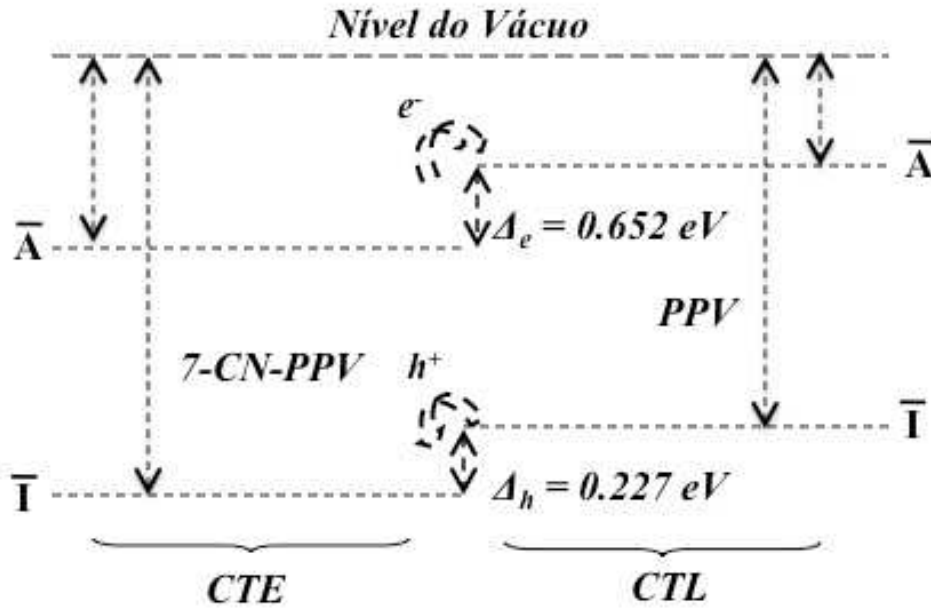


Figura 4.16: Esquema conceptual da barreira de energia existente entre o 7-CN-PPV (CTE- Camada transportadora de electrões) e o PPV (CTL - camada transportadora de lacunas) para o transporte de electrões e lacunas, tendo em conta o valor médio da afinidade electrónica ( $\bar{A}$ ) e da energia de ionização ( $\bar{I}$ ) dos dois semicondutores, medidos relativamente ao nível do vácuo e calculados com base na distribuição estatística do comprimento dos segmentos conjugados desses polímeros na rede polimérica.

primeiro, devido às suas propriedades moleculares, constituía uma camada transportadora de lacunas enquanto o segundo funcionava como uma camada transportadora de electrões.

Para compreender o efeito da alteração da arquitectura no funcionamento de um DPEL quando se substitui a camada activa por uma dupla camada polimérica, usamos o nosso Modelo Mesoscópico para estudar a diferença no funcionamento deste dispositivo quando a camada activa é apenas constituída por uma única camada de PPV ou de 7-CN-PPV, ou constituída por uma dupla camada de 7-CN-PPV/PPV, com uma interface bem definida (ver Fig. 4.15 (a)).

Na Fig. 4.17 são mostrados os resultados obtidos para a variação da densidade de corrente ( $J$ ), taxa de recombinação de carga ( $R$ ) e densidade de carga ( $\rho$ ) com o aumento do campo eléctrico aplicado quando variamos o polímero que constitui a camada activa e a arquitectura do dispositivo. É possível observar que:

- i. Nos DPEL com uma ou duas camadas activas a taxa de recombinação de carga apresenta o mesmo perfil que a densidade de corrente. No entanto, o comportamento do DPEL com dupla camada é idêntico ao observado para o DPEL com

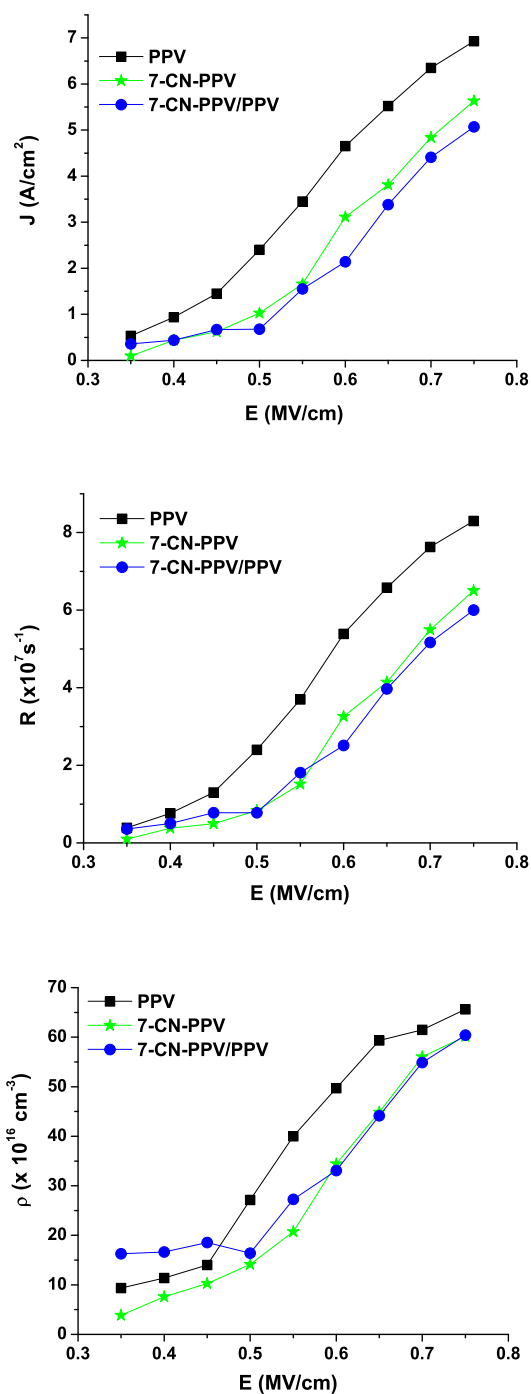


Figura 4.17: Variação da densidade de corrente ( $J$ ), taxa de recombinação de carga ( $R$ ) e densidade de carga ( $\rho$ ) com o campo eléctrico externo aplicado ( $E$ ) no funcionamento de um díodo polimérico emissor de luz constituído por uma única camada de PPV (quadrados) ou 7-CN-PPV (estrelas) e por uma dupla camada de 7-CN-PPV/PPV (círculos). As linhas servem apenas como guia.

uma única camada polimérica de 7-CN-PPV, sendo a eficiência de corrente e taxa de recombinação maior para o DPEL constituído por uma única camada polimérica de PPV, do que para os outros dois casos;

- ii. No caso da variação da densidade de carga com o aumento do campo eléctrico aplicado é interessante observar que, para pequenos valores do campo aplicado, o DPEL com dupla camada tende a acumular mais carga do que os DPEL com uma única camada polimérica. No entanto, à medida que aumenta a intensidade do campo eléctrico aplicado, a variação da densidade de carga armazenada no DPEL constituído por uma dupla camada de 7-CN-PPV/PPV é idêntica à obtida para o DPEL constituído por uma única camada de 7-CN-PPV.

Estes resultados sugerem que, em certa medida, o DPEL constituído por uma rede polimérica com dupla camada de 7-CN-PPV/PPV é essencialmente controlado pelo comportamento da camada de 7-CN-PPV. No entanto, se analisarmos a distribuição de carga dentro da rede polimérica ao longo do eixo perpendicular à superfície dos eléctrodos, é possível verificar que a arquitectura da camada activa acaba por influenciar a distribuição de carga (ver 4.18).

Os resultados apresentados na Fig. 4.18 mostram que a presença da interface entre os dois polímeros semicondutores tende a reter a carga junto à mesma. Nesta figura é também possível observar que no DPEL de 7-CN-PPV/PPV apenas há de electrões acumulados na camada de 7-CN-PPV ficando esta confinada na região próxima da interface (50 nm), não acontecendo o mesmo para a distribuição de lacunas. Tal efeito deve-se ao facto da barreira de energia média para as lacunas saltarem da camada de PPV para a camada de 7-CN-PPV ser inferior à barreira de energia média para os electrões saltarem da camada 7-CN-PPV para a camada de PPV (ver Fig. 4.16). No entanto, e para o mesmo campo eléctrico externo aplicado, não se verifica o mesmo efeito nos DPEL com uma única camada polimérica de PPV ou 7-CN-PPV. Este efeito de confinamento da carga no DPEL com dupla camada polimérica, leva a que a probabilidade de cargas de sinais contrários se encontrarem num mesmo segmento conjugado e se recombinarem seja maior nos segmentos junto à interface 7-CN-PPV/PPV, comparativamente com o que se verifica nos casos dos DPEL constituídos por uma única camada polimérica de PPV e 7-CN-PPV (ver Fig. 4.19).

Os nossos resultados sugerem que o aumento da eficiência de um DPEL devido à presença de uma dupla camada na sua rede polimérica deve-se essencialmente a uma formação significativa de excitações longe das interfaces eléctrodo/polímero, o que reduz o efeito dos eléctrodos na extinção dos excitações, não acontecendo o mesmo para os

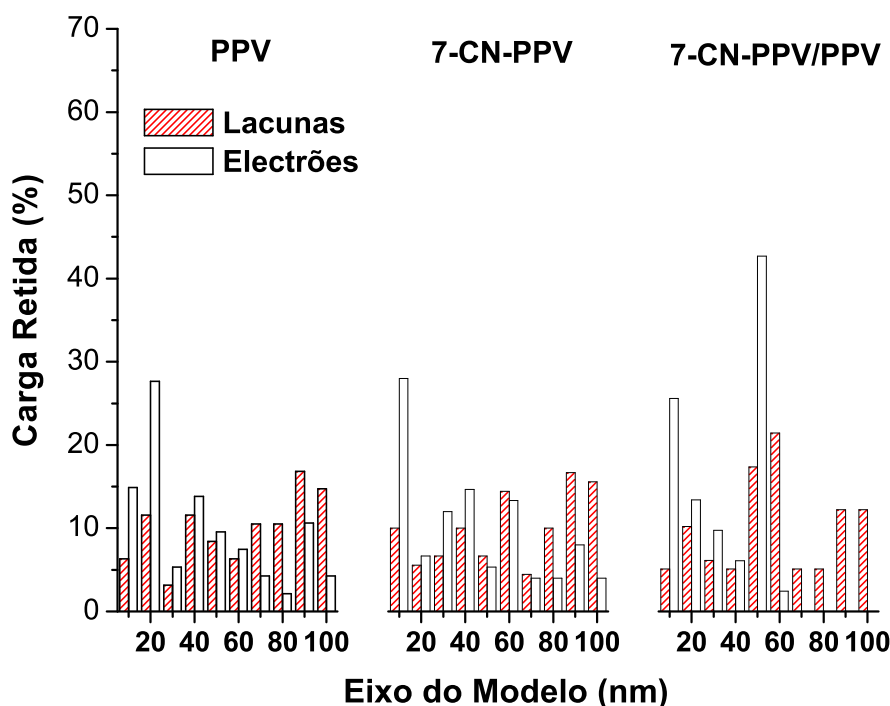


Figura 4.18: Distribuição de electrões (rectângulos a branco) e lacunas (rectângulos a tracejado) ao longo do eixo perpendicular à superfície dos eléctrodos (eixo do modelo) num díodo polimérico emissor de luz constituído por PPV, 7-CN-PPV e 7-CN-PPV/PPV e para um campo eléctrico externo aplicado com uma intensidade de 0.75 MV/cm, após se ter atingido o regime estacionário.

DPEL constituídos por uma única camada polimérica dos seus polímeros constituintes (PPV e 7-CN-PPV) apesar da fracção de carga sujeita a recombinação ser nestes últimos casos bem mais significativa.

#### 4.5.2 Influência da Forma da Interface Polímero/Polímero no Funcionamento de um DPEL de 7-CN-PPV/PPV

Apesar da mistura de dois polímeros na camada activa de um dispositivo optoelectrónico polimérico ter despertado grande interesse devido às suas potenciais aplicações em células fotovoltaicas orgânicas [188], pois isso iria permitir a fácil dissociação dos excitões formados em cargas de sinais opostos nessas interfaces e o transporte da mesma até aos respectivos eléctrodos, este efeito não parece ser desejável num DPEL porque reduz a sua eficiência. Para contornar este problema, é frequente em termos experimen-

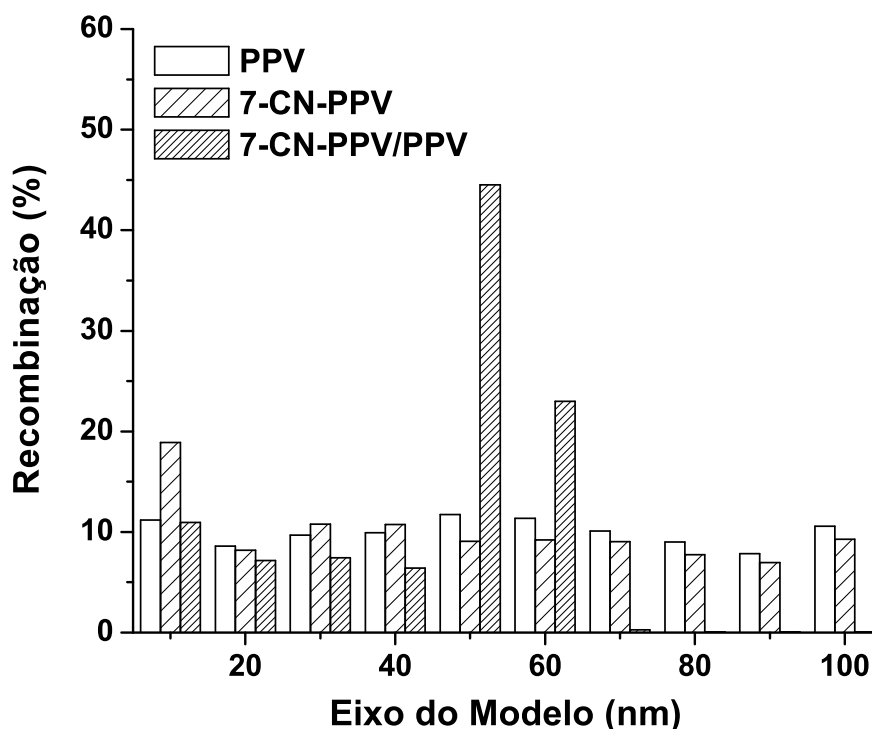


Figura 4.19: Distribuição da percentagem de carga sujeita a recombinação ao longo do eixo perpendicular à superfície dos eléctrodos (eixo do modelo) numa rede polimérica de PPV (barras a branco), 7-CN-PPV (barras com preenchimento a tracejado espaçado) e 7-CN-PPV/PPV (barras com preenchimento a tracejado denso), para uma intensidade do campo eléctrico aplicado igual a 0.75 MV/cm.

tais tornar o primeiro polímero insolúvel por intermédio de uma reacção química (isto é, por *cross-linking*).

Contudo, não há uma compreensão clara de quais os efeitos que a ausência de uma interface bem definida provoca no funcionamento de um DPEL com camada polimérica dupla. Nesse sentido, utilizámos o nosso Modelo Mesoscópico para estudar em que medida a mistura dos polímeros na interface, devido à presença de um gradiente de composição dos dois polímeros, altera o funcionamento de um DPEL com dupla camada comparativamente com outro que possui uma interface bem definida, tomando como referência a distribuição dos dois polímeros ilustrada na Fig. 4.15.

Os nossos resultados indicam que, independentemente da forma da interface formada entre os dois polímeros, ocorre um aumento da densidade de corrente ( $J$ ), da taxa de recombinação de carga ( $R$ ) e da densidade de carga acumulada no dispositivo ( $\rho$ ) com o aumento da intensidade do campo eléctrico aplicado, tal como se pode ver



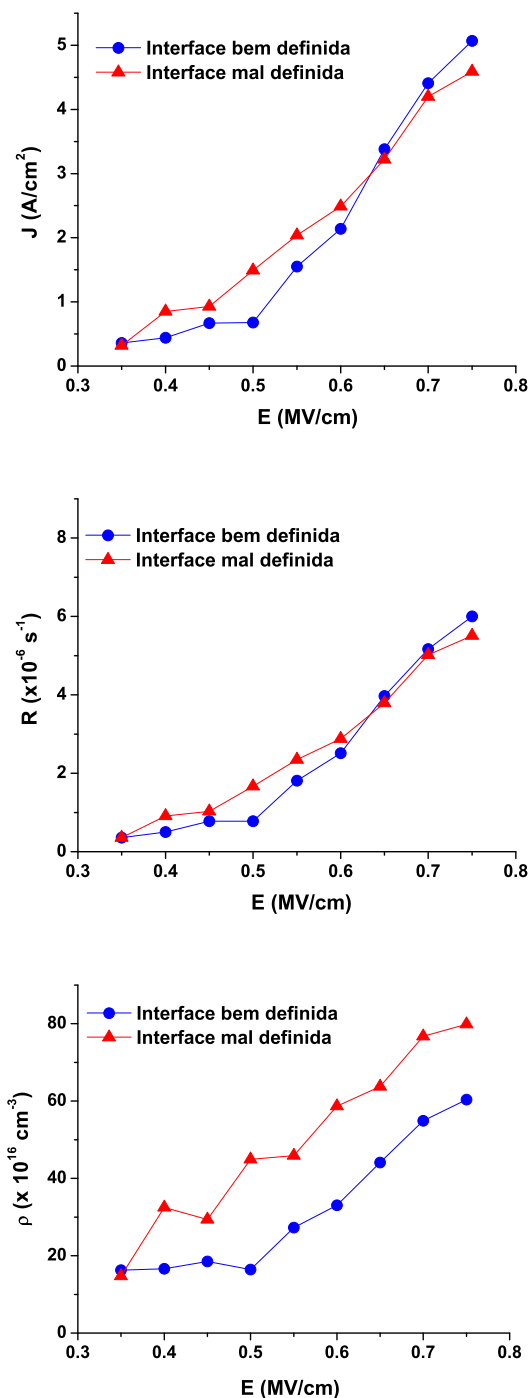


Figura 4.20: Variação da densidade de corrente ( $J$ ), taxa de recombinação de carga ( $R$ ) e densidade de carga ( $\rho$ ) com a intensidade do campo eléctrico externo aplicado num díodo polimérico emissor de luz constituído por uma dupla camada de 7-CN-PPV/PPV com interface bem definida (círculos) e mal definida (triângulos). As linhas a tracejado servem apenas como guia.

na Fig. 4.20. Em ambos os casos, o aumento da taxa de recombinação de carga e da densidade de corrente com aumento da intensidade do campo eléctrico aplicado são semelhantes, sendo este aumento mais pronunciado para o DPEL com um gradiente de distribuição dos dois polímeros para baixos valores do campo eléctrico aplicado. A razão para esta diferença deve-se ao perfil da desordem energética presente na rede polimérica. Para a rede polimérica com um gradiente de distribuição dos dois polímeros, ocorre a possibilidade de existirem segmentos de PPV em zonas com maior número de segmentos de 7-CN-PPV e vice-versa. Uma vez que estes dois polímeros apresentam diferentes propriedades moleculares, a desordem energética presente na estrutura polimérica com um gradiente de distribuição dos dois polímeros ao longo do eixo perpendicular à superfície dos eléctrodos é superior à desordem energética presente na dupla camada polimérica com uma interface bem definida. O resultado é um aumento da carga injectada e, consequentemente, da densidade de corrente para pequenas intensidades do campo eléctrico aplicado bem como da taxa de recombinação de carga quando a interface é mal definida, tornando-se estes efeitos menos notórios com o aumento do campo aplicado, pois existe uma diminuição do efeito da desordem energética nos processos de injeção e recombinação de carga. No entanto, a densidade de carga acumulada na rede polimérica com uma interface polímero/polímero mal definida é, quase sempre, superior à da rede polimérica com uma interface bem definida.

Apesar dos resultados apresentados na Fig. 4.20 sugerirem que um DPEL com uma interface mal definida deverá ser mais eficiente do que um DPEL com uma interface bem definida para baixos valores de intensidade do campo eléctrico aplicado, esta conclusão é ainda prematura sem uma análise da distribuição da carga armazenada e das recombinações ao longo do eixo perpendicular à superfície dos eléctrodos. Como se pode ver na Fig. 4.21, a distribuição de electrões e lacunas ao longo do eixo do modelo depende do perfil da interface polímero/polímero. Para o DPEL com a interface polímero/polímero bem definida, as cargas tendem a acumular-se junto da mesma, e esta acumulação de carga aumenta com o aumento da intensidade do campo eléctrico aplicado, enquanto que para o DPEL com uma interface mal definida há praticamente uma uniformidade na distribuição de carga independentemente do valor da intensidade do campo eléctrico aplicado.

A dependência da distribuição de carga com o perfil da interface entre os dois polímeros é facilmente compreendido se tivermos em conta a diferença nas propriedades moleculares dos dois polímeros (ver Fig. 4.16). A presença de uma interface bem definida entre os dois polímeros leva à existência de uma barreira de energia bem localizada que dificulta o transporte de lacunas e de electrões através dessa interface,

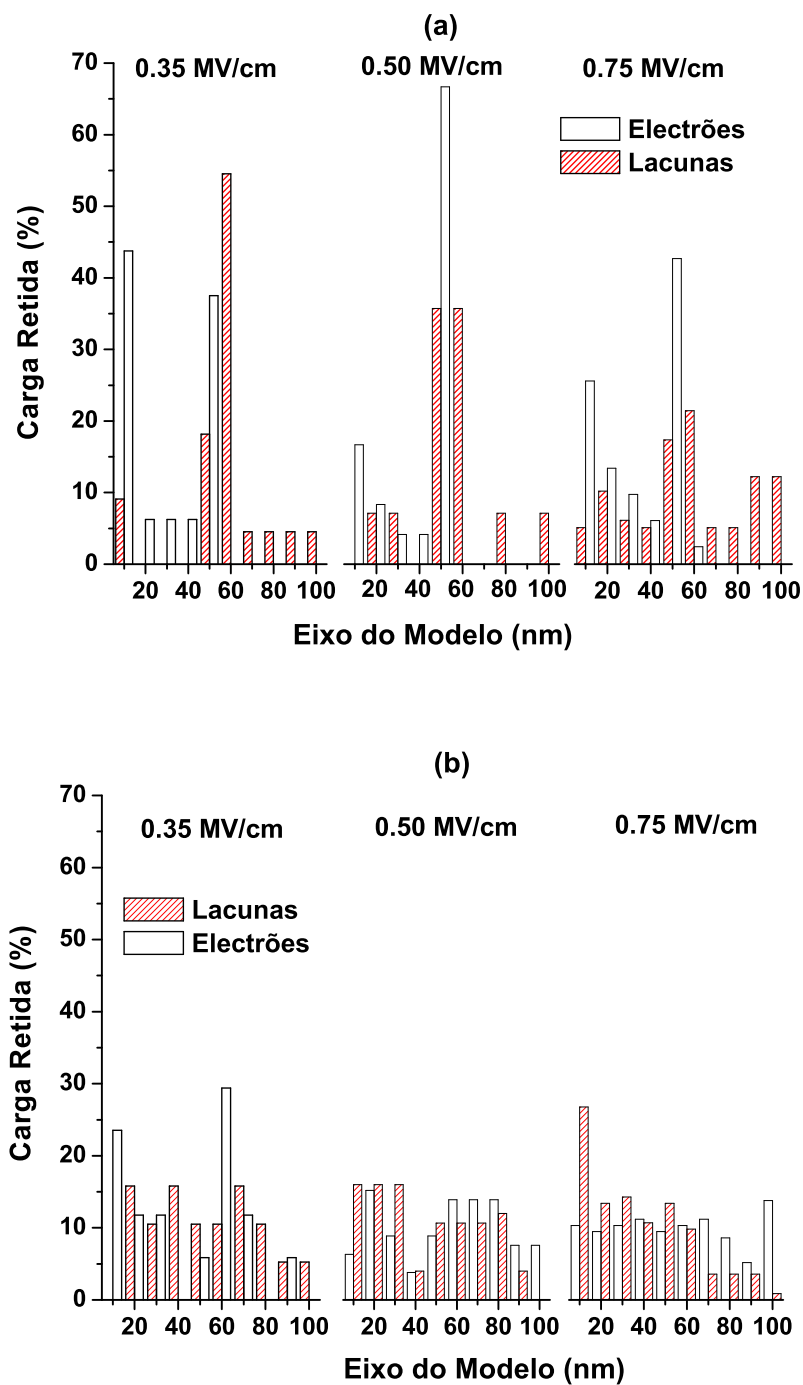


Figura 4.21: Distribuição de electrões (rectângulos a branco) e lacunas (rectângulos a tracejado) ao longo do eixo perpendicular à superfície dos eléctrodos (eixo do modelo) num díodo polimérico emissor de luz constituído por uma dupla camada de 7-CN-PPV/PPV com interface polímero/polímero bem definida (a) e mal definida (b), para as intensidade do campo eléctrico aplicado iguais a 0.35 MV/cm, 0.50 MV/cm e 0.75 MV/cm, e após se ter atingido o regime estacionário.

sendo maior a altura da barreira para os electrões, confinando-se a desordem energética à interface. Um aumento da intensidade do campo eléctrico aplicado faz diminuir o efeito da barreira de energia junto da interface no transporte de lacunas, aumentando a fracção destas na camada de 7-CN-PPV. A mistura gradual dos dois polímeros leva ao desaparecimento da barreira de energia para o transporte de carga existente na rede polimérica com a interface bem definida devido ao aumento da desordem energética ao longo do eixo perpendicular à superfície dos eléctrodos.

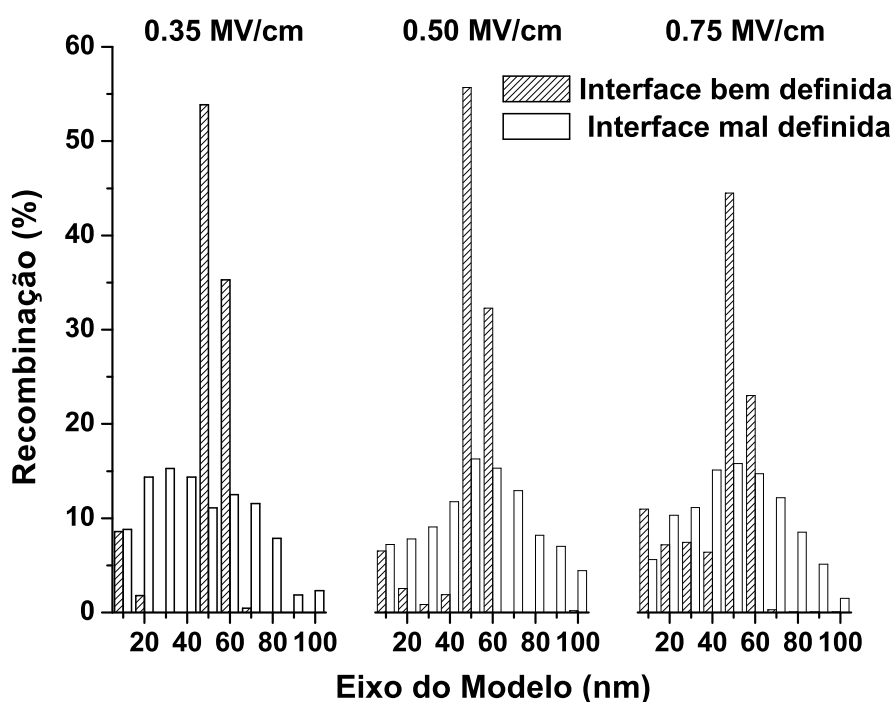


Figura 4.22: Distribuição da percentagem de carga sujeita a recombinação ao longo do eixo perpendicular à superfície dos eléctrodos (eixo do modelo) para um díodo polimérico emissor de luz de 7-CN-PPV/PPV com uma interface polímero/polímero bem definida (rectângulos a tracejado) e mal definida (rectângulos a branco), para valores da intensidade do campo eléctrico externo iguais a 0.35 MV/cm, 0.50 MV/cm e 0.75 MV/cm.

O facto da carga deixar de estar confinada numa determinada região do espaço devido à presença de uma interface bem definida na rede polimérica com dupla camada leva à alteração do perfil de recombinação de carga ao longo do eixo perpendicular à superfície dos eléctrodos. A Fig. 4.22 mostra a distribuição da recombinação de carga ao longo desse eixo para as redes poliméricas com interfaces polímero/polímero bem e mal definidas. É notório que para a rede polimérica com interface mal definida, a fracção de carga que sofre recombinação é máxima a meia distância entre os eléctrodos

e mínima junto aos mesmos, aumentando este efeito com o aumento da intensidade do campo eléctrico aplicado. Contudo, a presença de uma interface bem definida leva a que a maioria da recombinação de carga ocorra essencialmente junto à interface entre os dois polímeros. Um aumento da intensidade do campo eléctrico aplicado apenas aumenta a fracção de carga sujeita a recombinação na camada de 7-CN-PPV o que possibilita a extinção dos excitões singuleto formados junto ao cátodo. Estes resultados sugerem uma maior eficiência do DPEL com uma interface polímero/polímero bem definida para todas as intensidades do campo eléctrico aplicado devido ao facto da maioria dos excitões serem formados longe dos eléctrodos e deste efeito ser mais notório para baixos valores do campo eléctrico aplicado, não se verificando o mesmo para o caso do DPEL com uma interface polímero/polímero mal definida.

## 4.6 Conclusões

Se individualmente cada um dos processos que estão na base do funcionamento de dispositivos electrónicos do tipo díodos poliméricos emissores de luz já atingiu um nível de conhecimento científico considerável, a sua influência no funcionamento do dispositivo devido à competição entre si é algo que ainda exige um estudo mais aprofundado.

Neste capítulo realizamos um estudo sobre o funcionamento de díodos poliméricos emissores luz onde a camada activa é constituída por PPV ou alguns dos seus derivados usando o Modelo Mesoscópico por nós desenvolvido. O nosso modelo inclui a competição entre os diversos processos, que estão na base do funcionamento deste tipo de dispositivos, ao longo do tempo permitindo assim compreender de que forma os factores como a morfologia do polímero à nanoescala, as propriedades moleculares, a arquitectura do dispositivo e a forma da interface polímero/polímero, afectam o seu funcionamento.

Os nossos resultados sugerem que os DPELs constituídos por uma camada activa polimérica de PPV e com morfologia paralela, típica de filmes poliméricos depositados por *spin-coating*, a taxa de recombinação de carga é dependente do campo eléctrico externo e varia com a estrutura química do polímero, no entanto a maioria das recombinações de carga ocorre em segmentos com comprimento de conjugação superior à média. No entanto, a alteração da morfologia afecta as propriedades eléctricas do polímero, sendo a morfologia perpendicular a que apresenta não só a menor dependência da densidade de corrente com o campo eléctrico externo, como a que apresenta a maior densidade de carga retida. Apesar de na rede polimérica com morfologia perpendicular

a maioria das cargas se recombinam no centro da rede polimérica, a elevada variação do campo eléctrico interno, resultante da acumulação de carga, pode levar à dissociação/extinção dos excitões o que no nosso entender tem consequências na eficiência deste tipo de dispositivos. Curiosamente é para as redes poliméricas com morfologia perpendicular e aleatória que o campo eléctrico mínimo para o funcionamento do dispositivo apresenta a menor intensidade. Este resultado deve ao processo de transporte de carga intramolecular que afecta o processo de injeção de carga e, como tal, o campo eléctrico mínimo necessário ao funcionamento do DPEL, o que realça a importância domínios com morfologia aleatória e perpendicular para o funcionamento de um DPEL.

A versatilidade do nosso Modelo Mesoscópico permitiu-nos estudar o efeito da alteração da arquitectura da camada activa de um DPEL por uma dupla camada polimérica e a sua comparação com o funcionamento de um dispositivo constituído por uma única camada polimérica. Os nossos resultados revelaram que a interface polímero/polímero desempenha um papel importante para o funcionamento do DPEL, principalmente para baixos valores do campo eléctrico externo. No entanto a alteração do perfil da interface rígida para gradual, devido à mistura dos polímeros nessa interface, aumenta o número de recombinações de carga junto dos eléctrodos, o que no nosso entender é a causa da baixa eficiência do DPEL com camada polimérica dupla.

O modelo por nós desenvolvido e os resultados dele extraídos demonstram uma relação directa entre as propriedades moleculares do polímero conjugado com a propriedades eléctricas de díodos poliméricos emissores de luz, além de clarificar o papel que a morfologia desse polímero à nanoescala tem no funcionamento desses dispositivos.

## Capítulo 5

# Modelação da Dinâmica de Excitões Singuleto em Sistemas Poliméricos

### 5.1 Introdução

Actualmente é visto com grande interesse a aplicação de polímeros conjugados em dispositivos optoelectrónicos, como díodos emissores de luz ou células fotovoltaicas. Os processos associados à dinâmica de excitões, em particular dos excitões singuleto, possuem um papel preponderante no funcionamento destes dispositivos. Uma ineficiente migração de excitões singuleto na camada polimérica em direcção à interface doador/aceitador em células fotovoltaicas orgânicas (CFO) constituídas por uma mistura de um polímero conjugado com um derivado de um fulereno [60, 189], limita a produção de pares de cargas de sinal oposto que resultam da dissociação desses excitões nessa interface. Um dos motivos que leva ao aparecimento deste factor limitante é o facto de nem sempre existir relação directa entre o comprimento de difusão do excitão ( $L_D$ ), o espaço percorrido pelos excitões durante a difusão e a dimensão da separação de fases entre o doador e o aceitador, o que favorece o processo de decaimento do excitão em detrimento da sua dissociação. No caso dos díodos poliméricos emissores de luz (DPEL) a migração dos excitões singuleto para regiões junto aos eléctrodos, devido à sua difusão na rede polimérica, provoca a sua extinção, mesmo na presença de uma camada de PEDOT:PSS [21] reduzindo a electroluminescência (EL) nesses dispositivos [45, 190]. Este efeito cria um gradiente na distribuição dos excitões dentro do filme polimérico que tende a favorecer a difusão dos excitões em direcção aos eléctrodos, criando um efeito cíclico [64]. Por outro lado, uma elevada mobilidade dos excitões singuleto num DPEL aumenta as probabilidades de interacção excitão-excitão e excitão-carga [72], levando à aniquilação dos excitões singuleto, bem como

à sua interacção com impurezas, que pode provocar a conversão de um excitão singuleto num excitão tripleto [12]. Todos estes processos contribuem para uma redução da fluorescência nos DPEL.

O estudo da dinâmica de excitões em sistemas poliméricos passa pela determinação do comprimento de difusão ( $L_D$ ) e do coeficiente de difusão ( $D$ ) dos excitões, pois o conhecimento destas grandezas permite ter um conhecimento da mobilidade dos excitões nos sistemas poliméricos em questão. Os trabalhos experimentais pioneiros na determinação destas grandezas em sistemas poliméricos foram realizados por Yan *et al.* [160], aos quais se seguiram outros. Mais recentemente, Markov *et al.* [163] realizaram estudos da dinâmica de excitões em sistemas poliméricos e determinaram os valores de  $L_D$  para estes sistemas ajustando os resultados a um modelo unidimensional (1D) [161] aos obtidos em de medições de fotoluminescência (FL) resolvida no tempo, na presença de uma interface para a extinção de excitões.

Ao nível experimental as medições de FL resolvida no tempo são realizadas excitando o material polimérico com um feixe laser de femtossegundos e uma energia bem acima do limite mínimo de absorção do polímero [72]. Apesar dos estados excitados intramoleculares formados serem do tipo singuleto, as medições de fotoluminescência escondem uma dinâmica bem mais complexa, pois são várias as espécies electrónicas envolvidas nos processos fotofísicos em materiais poliméricos conjugados que se formam após a fotoexcitação [74, 191], que dependem não só da estrutura química do polímero como das condições de deposição, e que impedem uma medição directa do valor real do  $L_D$  para os excitões singuleto. Por outro lado, nas medições de FL em sistemas de dupla camada, onde sobre a camada polimérica é depositado um derivado de fulereno, é a interface entre os materiais que funciona como centro de extinção de excitões, o que permite apenas fazer uma estimativa da distância máxima de difusão dos excitões, durante o seu processo de migração no material polimérico, na direcção perpendicular à interface (Fig . 5.1). Além do mais, as medições realizadas desta forma não revelam a verdadeira dimensão do comprimento de difusão dos excitões nos materiais poliméricos conjugados, que sofre a influência da orientação relativa dos segmentos conjugados no interior da camada polimérica.

Becker *et al.* [45] estimaram que num filme polimérico depositado por *spin-coating*, mais de 80% dos segmentos conjugados das cadeias poliméricas encontram-se orientados paralelamente aos eléctrodos. Trabalho realizado por Bäcklund *et al.* [81] mostrou que, em filmes poliméricos depositados por esta técnica, há uma pequena fracção de segmentos conjugados orientados perpendicularmente ao substrato e que mesmo os que estão orientados paralelamente com o substrato não se encontram perfeitamente



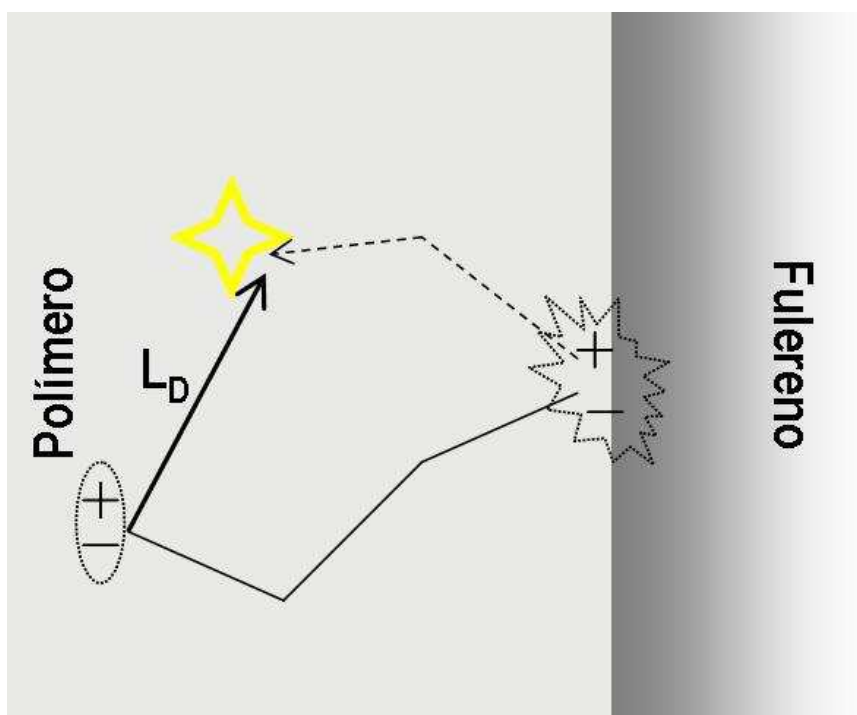


Figura 5.1: Trajectória do excitão dentro do material polimérico na presença (linha contínua) e ausência (linha tracejada) da camada de fulereno.  $L_D$  representa o comprimento de difusão do excitão (distância mínima entre as posições de criação e decaimento do excitão) no interior do material polimérico na ausência da camada de fulereno.

alinhados entre si, existindo anisotropia na orientação dos segmentos conjugados no plano paralelo aos eléctrodos. No entanto, as condições experimentais de deposição podem induzir uma orientação aleatória dos segmentos conjugados, tal como foi evidenciado por Koynov *et. al.* [84], na medição das propriedades ópticas de filmes de um derivado de PPV com o aumento do seu peso molecular. Estes resultados indicam que a estrutura do material polimérico à nanoescala não pode ser considerada isotrópica e, como tal, incompatível com a interpretação dos resultados experimentais baseada numa dinâmica de excitões unidimensional onde a influência da morfologia à nanoescala é ignorada, o que é corroborado por estudos experimentais de cinética de aniquilação de excitões singuleto-singuleto e singuleto-triplete em poli[3-(2 -metoxi-5-octil fenil)tiofeno] (POMeOPT), cujos resultados apenas podem ser interpretados com base num movimento dos excitões tridimensional (3D) [167]. Para melhor compreender a dinâmica de excitões à nanoescala torna-se pois necessário um modelo computacional que incorpore não só as propriedades moleculares do sistema polimérico como a sua morfologia.

Neste capítulo apresentamos os resultados do estudo da difusão singuleto em siste-

mas poliméricos conjugados obtidos usando o nosso Modelo Mesoscópico tridimensional (3D). Dada a quantidade de informação existente na literatura para o poli(p-fenileno venileno) (PPV) e respectivos derivados, vamos apenas aplicar o nosso modelo ao estudo da difusão de excitões nestes polímeros. O capítulo começa com a apresentação e discussão dos resultados do estudo efectuado sobre a influência da orientação dos segmentos conjugados na dinâmica dos excitões singuleto, com especial enfoque no PPV. Para melhor compreender a influência das propriedades moleculares na dinâmica de excitões singuleto, estendemos o nosso estudo a derivados de PPV. Em ambos os casos discutimos a difusão tridimensional dos excitões para diferentes condições de simulação. O capítulo termina com um resumo das principais conclusões sobre os resultados obtidos e das suas implicações para o desempenho de dispositivos optoelectrónicos poliméricos.

## 5.2 Condições de Formação de Excitões na Rede Polimérica

Tal como já foi referido, o valor experimental do  $L_D$  pode ser estimado a partir de medições de FL resolvida no tempo. Nestas experiências, a fotoexcitação do material polimérico é feita recorrendo a um laser de femtossegundos, com uma energia superior à energia mínima de absorção da radiação pelo polímero, o que leva essencialmente à formação dentro do sistema polimérico de excitões singuleto intramoleculares nos segmentos com menor comprimento de conjugação [153]. As medições de FL resolvida no tempo são feitas com base em experiências de *Time-dependent Single Photon Counting* (TDSPC) onde é monitorizado o decaimento radiativo de excitões singuleto.

Para tentarmos simular estas condições experimentais de fotoexcitação, inicia-se a simulação com a criação de um pulso de excitões em segmentos poliméricos com pequeno comprimento de conjugação, considerando a sua distribuição dentro da rede polimérica. No entanto, há que ter em conta que no normal funcionamento de dispositivos optoelectrónicos poliméricos, como CSO ou DPEL, é de esperar que a formação de excitões possa ocorrer em todos os segmentos conjugados independentemente do seu comprimento e que a sua distribuição respeite os condicionalismos da estrutura do polímero à nanoescala. Assim, iremos também simular a migração de excitões quando a sua formação respeita a distribuição estatística do comprimento dos segmentos conjugados dentro do sistema polimérico, o que na nossa opinião será a situação de formação

de excitões intramoleculares mais provável durante o funcionamento dos dispositivos optoelectrónicos poliméricos. Em ambas as situações a probabilidade de formação de um excitão intramolecular num segmento conjugado está intimamente relacionada com a interferência óptica dentro do filme. Na situação em que o polímero apresenta um

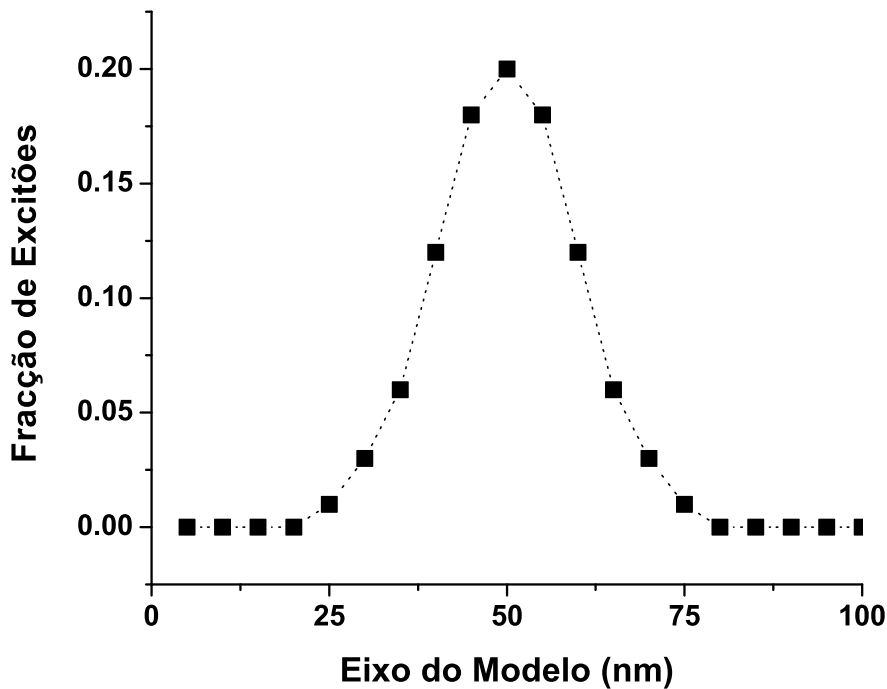


Figura 5.2: Distribuição dos excitões criados dentro da rede polimérica ao longo da direcção perpendicular aos eléctrodos (Eixo do modelo). A linha a tracejado serve apenas como guia.

índice de refracção uniforme em toda a sua extensão e um cátodo altamente reflectivo, a interferência óptica dentro do filme polimérico, resultante da reflexão da radiação laser no eléctrodo metálico, possui uma dependência com a espessura do mesmo [192]. Para uma camada polimérica com uma espessura de aproximadamente 100 nm (espessura típica dos filmes poliméricos em dispositivos optoelectrónicos) a interferência óptica é construtiva no centro do filme e apresenta um mínimo junto dos eléctrodos, assemelhando-se o seu perfil a uma gaussiana. Nesta situação é de esperar que a probabilidade de formação dos excitões dentro do filme polimérico apresente um perfil idêntico ao da interferência óptica com um máximo de probabilidade no centro do filme. Assim, a distribuição do pulso de excitões é considerada uniforme nas direcções paralelas à superfície dos eléctrodos e apresenta uma distribuição gaussiana na direcção perpendicular à superfície dos eléctrodos (eixo do modelo) (Fig. 5.2). A fim de evitar

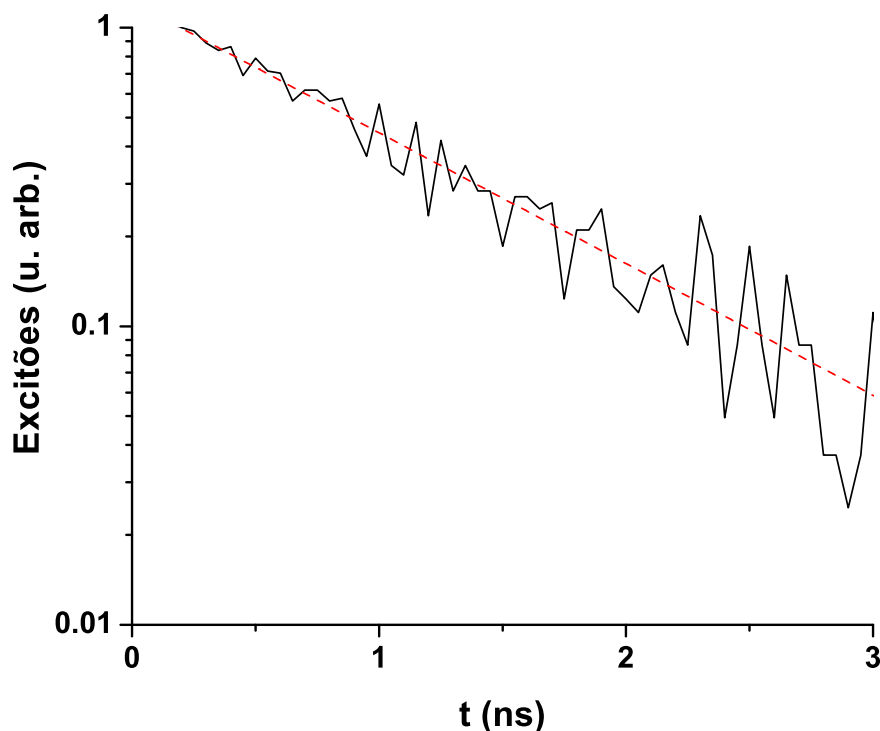


Figura 5.3: Decaimento normalizado dos excitões resolvido no tempo em escala logarítmica. A linha a tracejado representa o ajuste monoexponencial do decaimento.

o efeito dos eléctrodos na extinção dos excitões, o desvio padrão associado à criação destes foi escolhido de forma a que nenhum excitão fosse criado na região próxima dos eléctrodos. Após a criação do pulso de excitões, a sua migração dentro da rede polimérica é monitorizada ao longo do tempo, tendo por base o modelo descrito na secção 2.6.3, até decaírem. A medição de FL ao nível experimental tem por base a detecção dos fótons emitidos pela amostra, sendo este valor proporcional ao número de excitões que decaem. Nas nossas simulações, o equivalente à medição de FL é realizada contabilizando o número de excitões que decaem por intervalo de tempo.

A Fig. 5.3 mostra o decaimento normalizado dos excitões (proporcional à FL normalizada) obtido numa das nossas simulações para um filme de PPV, com 100 nm de espessura, uma distribuição gaussiana de comprimentos de conjugação com valor médio de 7 monómeros e barreiras de energia para o movimento dos excitões entre segmentos conjugados vizinhos apresentados na Fig. 5.7. É notório o bom ajuste do decaimento dos excitões a uma monoexponencial ( $\chi^2 = 0.977$ ), o que permite extrair um tempo de vida dos excitões singuleto intramoleculares igual a  $\tau_0 = 1.101 \times 10^{-9}$ s, o que está muito próximo do valor encontrado na literatura para o tempo de vida de excitões

em amostras de PPV com um número de impurezas reduzido ( $\tau_0 = 1.2 \times 10^{-9}$ s) [160]. Como o nosso modelo não tem em conta a possibilidade de formação de outras espécies excitadas por conversão dos excitões singuleto ou a presença de canais não radiativos, os seus resultados podem apenas ser comparados com valores obtidos experimentalmente para amostras com um elevado grau de pureza.

## 5.3 Influência da Morfologia do Polímero à Nanoescala

### 5.3.1 Fotoexcitação dos Segmentos Poliméricos com Pequeno Comprimento de Conjugação

Tal como foi referido anteriormente, um filme fino polimérico, depositado em solução utilizando diferentes técnicas, apresenta uma estrutura à nanoescala composta por domínios onde os segmentos conjugados das cadeias poliméricas adquirem diferentes orientações entre si, bem com relativamente à superfície dos eléctrodos. Consoante as condições experimentais de deposição estes segmentos, que se comportam como cromóforos, podem adquirir em alguns domínios uma orientação onde o seu eixo molecular encontra-se num plano paralelo à superfície dos eléctrodos (orientação paralela), uma orientação onde o eixo molecular é perpendicular à superfície dos eléctrodos (orientação perpendicular) ou apresentar todas as orientações possíveis (orientação aleatória). A dinâmica dos excitões singuleto num sistema polimérico é influenciada por cada um destes domínios, onde o valor obtido experimentalmente para o  $L_D$  reflecte o contributo de cada um destes domínios. Apesar da dificuldade de avaliar o comportamento dos excitões em cada um destes domínios ao nível experimental, tal pode ser facilmente conseguido com o recurso à modelação computacional.

Para o estudo da influência da morfologia do polímero à nanoescala na dinâmica de excitões utilizámos o PPV. A Tabela 5.1 apresenta os resultados obtidos para o comprimento e coeficiente de difusão ( $L_D$  e  $D$ ) dos excitões em redes poliméricas de PPV com os eixos moleculares dos segmentos conjugados com orientações paralela, perpendicular e aleatória relativamente à superfície dos eléctrodos. É interessante verificar que é no filme polimérico onde os segmentos conjugados possuem uma orientação perpendicular à superfície dos eléctrodos que se obtém o menor valor para o  $D$  e  $L_D$ . Apesar do factor orientacional favorecer o movimento dos excitões entre segmentos orientados desta forma ( $\kappa^2 = 4$  na Eq. 2.23), como a distância de salto entre segmentos vizinhos é suficientemente elevada tal reduz a mobilidade dos excitões. Estes resultados estão em

Tabela 5.1: Comprimento de difusão ( $L_D$ ) e coeficiente de difusão ( $D$ ) dos excitões singuleto obtidos para filmes poliméricos de PPV onde os segmentos conjugados possuem uma orientação paralela, perpendicular e aleatória relativamente à superfície dos eléctrodos, após a formação de um pulso de excitões em segmentos com pequeno comprimento de conjugação.

Orientação	$L_D$ (nm)	$D$ ( $\times 10^{-4}$ cm <sup>2</sup> /s)
Paralela	5.107	2.211
Perpendicular	3.796	1.190
Aleatória	5.119	2.260

concordância com os obtidos em polímeros conjugados encapsulados em sílica porosa que demonstram que o movimento de excitões entre segmentos cujo eixo molecular é próximo do colinear é mais lento comparativamente com o movimento de excitões entre segmentos onde os seus eixos moleculares são essencialmente coplanares [74, 87]. O facto dos filmes de PPV com morfologias aleatória e paralela apresentarem valores de  $D$  e  $L_D$  semelhantes apenas sugere que nestas redes poliméricas, quando a fotoexcitação ocorre em segmentos poliméricos com pequeno comprimento de conjugação, o factor orientacional tem uma menor influência no movimento dos excitões.

Se analisarmos a influência da morfologia no movimento dos excitões comparando o comprimento dos segmentos conjugados da posição inicial de formação dos excitões e da posição final de decaimento dos mesmos, verificamos que a migração de excitões é afectado pela a orientação dos segmentos relativamente à superfície dos eléctrodos (Fig. 5.4). Nas redes poliméricas com morfologia paralela e aleatória a distribuição do decaimento dos excitões respeita a distribuição estatística dos comprimentos dos segmentos conjugados dentro da rede polimérica, ou seja, o decaimento dos excitões ocorre preferencialmente em segmentos com 7 monómeros. No entanto, no caso da morfologia perpendicular o factor orientacional leva a que os excitões decaiam em segmentos com maior comprimento de conjugação, comparativamente com as morfologias paralela e aleatória. Ou seja, para a morfologia perpendicular o decaimento dos excitões é mais significativo em segmentos conjugados com 8 e 9 monómeros e menos significativo em segmentos com 7 monómeros. Novamente nestes resultados verifica-se que a influência da distância de salto do excitão e do factor orientacional no movimento dos excitões vai depender da morfologia da rede polimérica. No caso da morfologia perpendicular, o empacotamento dos segmentos é maior quanto maior o seu comprimento favorecendo o seu alinhamento. Contudo, à medida que o comprimento de conjugação aumenta, a migração dos excitões fica limitada pela distância entre os centros dos segmentos,

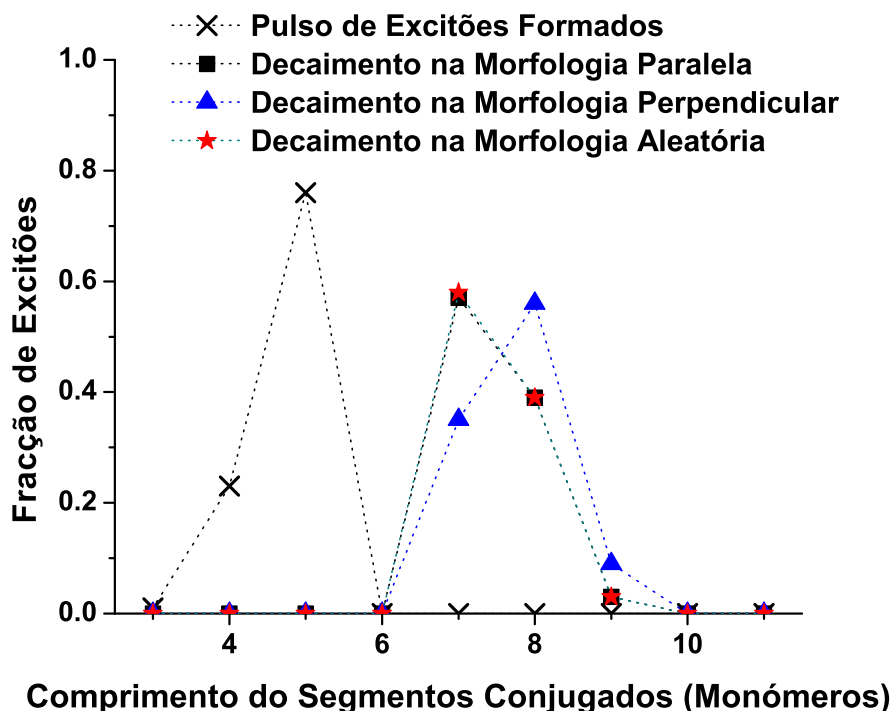


Figura 5.4: Distribuição dos excitões formados (cruz) dentro de redes poliméricas de PPV, por fotoexcitação dos segmentos com pequeno comprimento de conjugação, em função do comprimento dos segmentos conjugados (medido em número de monómeros) e de excitões que decaíram nesses segmentos, para redes com orientações dos segmentos conjugados paralela (quadrados), perpendicular (triângulos) e aleatória (estrela) relativamente à superfície dos eléctrodos.

o que confina o decaimento dos excitões aos segmentos com maior comprimento de conjugação. Uma consequência clara deste efeito é influência da morfologia no deslocamento de Stokes para o vermelho no espectro de emissão, pois a energia do fóton emitido diminui com o comprimento de conjugação [72].

### 5.3.2 Fotoexcitação Uniforme dos Segmentos Conjugados

No normal funcionamento de dispositivos optoelectrónicos poliméricos é de esperar que a formação de excitões intramoleculares em segmentos conjugados ocorra de uma forma uniforme não respeitando a mesma distribuição que ocorre em experiências *TDSPC* e, como tal, isso afecte a dinâmica dos excitões nesses dispositivos.

Na Tabela 5.2 são apresentados os resultados obtidos para  $L_D$  e  $D$  em simulações de migração e decaimento dos excitões formados em segmentos conjugados respeitando

a sua distribuição estatística de comprimento na rede polimérica para as morfologias paralela, perpendicular e aleatória. Comparando estes resultados com os apresentados

Tabela 5.2: Comprimento de difusão ( $L_D$ ) e do coeficiente de difusão ( $D$ ) dos excitões singuleto obtidos para redes poliméricas de PPV onde os segmentos conjugados possuem uma orientação paralela, perpendicular e aleatória relativamente à superfície dos eléctrodos e a formação dos excitões respeita a distribuição estatística dos comprimentos de conjugação dos segmentos nessas redes.

Orientação	$L_D$ (nm)	$D$ ( $\times 10^{-4}$ cm <sup>2</sup> /s)
Paralela	3.700	1.140
Perpendicular	3.071	0.804
Aleatória	4.573	1.680

na Tabela 5.1 torna-se claro que a criação dos excitões respeitando a distribuição estatística do comprimento dos segmentos conjugados leva a uma diminuição do valor de  $L_D$  para todas as morfologias, pois agora os excitões terão de percorrer uma menor distância dentro da rede polimérica até alcançarem segmentos energeticamente mais favoráveis onde irão decair. No entanto, não deixa de ser interessante verificar que é para a morfologia paralela que ocorre o maior decréscimo no valor do  $L_D$ , sendo este efeito menos notório para a morfologia aleatória. A razão para a alteração nos valores obtidos deve-se ao facto de que a formação de excitões respeitando a distribuição estatística de comprimento dos segmentos de conjugação leva a uma alteração do efeito da desordem espacial (isto é, desordem orientacional e distância de salto) e da desordem energética na migração de excitões, que é mais notória para a morfologia paralela. Para todas as redes poliméricas de PPV com diferentes morfologias, os excitões são formados essencialmente em segmentos conjugados com 7 monómeros. Em termos energéticos estes segmentos constituem a posição mais favorável para os excitões relaxarem e decaírem, por isso, a migração dos excitões nessas redes deve-se essencialmente ao movimento dos excitões criados em segmentos com comprimento de conjugação diferente de 7 monómeros. É para estes excitões que as desordens espacial e energética terão maior influência no seu movimento migratório. Em redes poliméricas com morfologia perpendicular, o factor orientacional continua a favorecer a migração dos excitões para segmentos longos e o seu decaimento em segmentos com comprimento de conjugação superior a 7 monómeros é maior, comparativamente com as restantes morfologias (Fig. 5.5), sendo apenas limitado pela distância de salto. Um efeito oposto acontece para a morfologia paralela onde a orientação coplanar dos segmentos diminui a distância entre os segmentos de planos vizinhos, no entanto, o factor orientacional passa a ser o



factor limitante. No caso das redes poliméricas com morfologia aleatória, a distância de salto e a orientação relativa dos segmentos dificulta menos o movimento dos excitões, o que permite que estes percorram maiores distâncias até decaírem em segmentos com 7 monómeros. A Fig. 5.5 ilustra a influência da morfologia na alteração do pa-

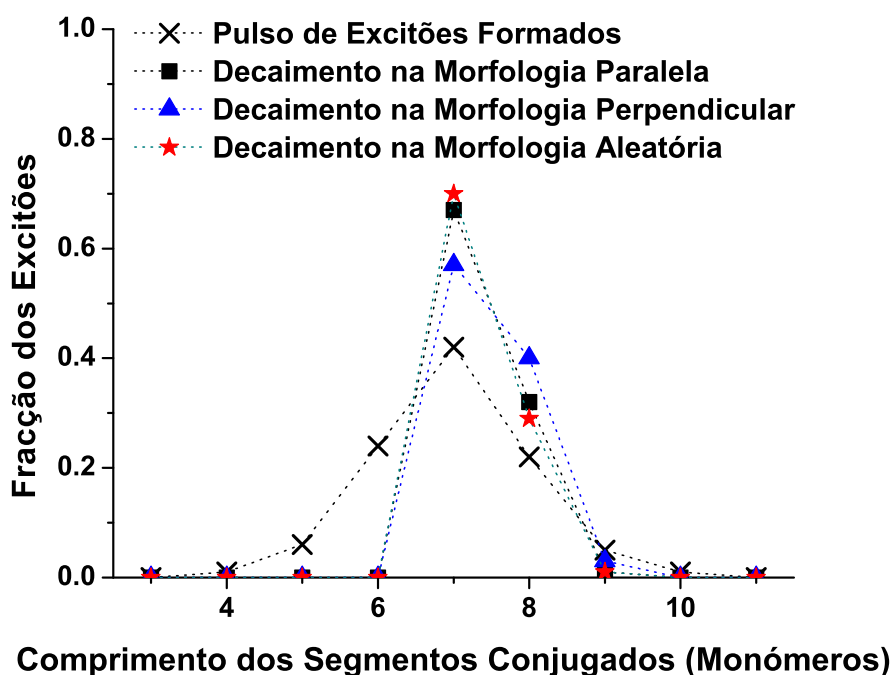


Figura 5.5: Distribuição dos excitões formados (cruz) dentro das redes poliméricas de PPV, por fotoexcitação uniforme dos segmentos conjugados, e dos excitões que decaíram em função do comprimento dos segmentos conjugados (medido em número de monómeros), e para redes com orientações dos segmentos conjugados paralela (quadrados), perpendicular (triângulos) e aleatória (estrela) relativamente à superfície dos eléctrodos.

drão de distribuição dos excitões formados por fotoexcitação uniforme dos segmentos conjugados dentro da rede polimérica resultante da migração e decaimento desses excitões. Comparando as Fig. 5.4 e Fig. 5.5 é possível ver que a formação de excitões em segmentos conjugados respeitando a distribuição estatística do seu comprimento no interior da rede polimérica leva a um aumento do decaimento dos excitões em cadeias com 7 monómeros, comparativamente com a situação em que os excitões são criados apenas em segmentos com comprimento inferior a 7 monómeros. No entanto é surpreendente verificar que ocorre uma inversão no perfil de decaimento de excitões nas redes poliméricas com morfologia perpendicular quando há uma mudança nas condições de formação de excitões. Tal é explicado pelo facto das cadeias com maior comprimento

de conjugação funcionam como estados de menor energia onde os excitões tendem a residir mais tempo e aí decaírem, havendo maior probabilidade de um excitão encontrar um destes estados quando é formado numa cadeia com pequeno comprimento de conjugação do que numa cadeia com um comprimento de conjugação igual a 7 monómeros.

### 5.3.3 Direcção de Difusão dos Excitões

Dada as especificidades da estrutura do polímero à nanoescala, é razoável interpretar a difusão dos excitões na rede polimérica como sendo tridimensional (3D). De forma a avaliar a influência da anisotropia espacial dos segmentos conjugados, resultante das diferentes morfologias consideradas, na direcção de difusão dos excitões, para cada um dos processos de formação dos excitões descritos anteriormente, determinámos as componentes do vector  $\vec{L}_D$  nas direcções paralela e perpendicular ao planos dos eléctrodos. Para ter uma maior noção da influência da morfologia na direcção difusão, estas componentes foram normalizadas variando o seu valor entre 0 e 1, onde quanto maior o valor obtido para uma componente normalizada, maior será a difusão média dos excitões na direcção em análise. A Fig. 5.6 ilustra a variação das componentes de difusão nas direcções paralela e perpendicular à superfície dos eléctrodos em função da morfologia do polímero e das condições de formação dos excitões. Para a morfologia perpendicular a direcção preferencial de difusão é a perpendicular aos eléctrodos, o que sugere que nesta morfologia a difusão tende a ser unidimensional (1D). No entanto, para a morfologia aleatória, a difusão média dos excitões é igual em ambas as direcções. O facto das duas componentes terem valores idênticos indica que a difusão é preferencialmente tridimensional (3D). Para ambas as morfologias, a dimensão da difusão é independente da forma como os excitões são criados dentro da rede polimérica.

Surpreendentemente, para a morfologia paralela a direcção de difusão dos excitões depende do tipo de fotoexcitação ocorrida. Quando os excitões são formados apenas em segmentos com pequeno comprimento de conjugação, os excitões tendem a difundir de igual forma em ambas as direcções aproximando-se a difusão de uma situação tridimensional (3D), idêntica à obtida para a morfologia aleatória. No entanto, se ocorrer uma fotoexcitação uniforme dos segmentos conjugados respeitando a distribuição estatística de comprimento desses segmentos, a direcção preferencial de difusão será a paralela aos eléctrodos. Tal significa que os excitões tendem a difundir-se nos planos paralelos à superfície dos eléctrodos e a sua difusão será essencialmente bidimensional (2D).

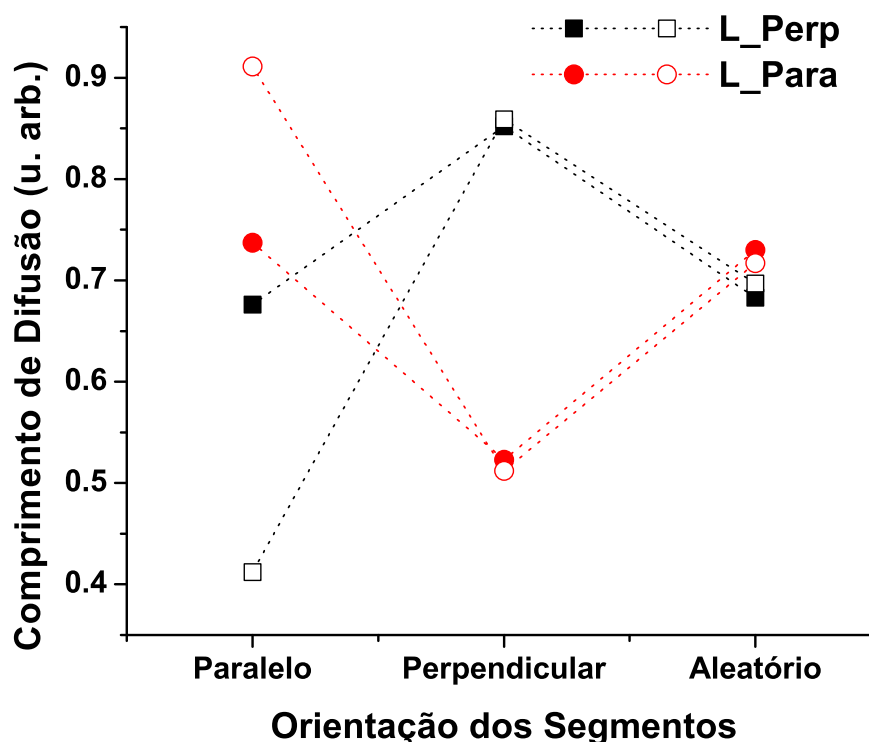


Figura 5.6: Componentes normalizadas de difusão dos excitões nas direcções paralela (círculos) e perpendicular (quadrados) à superfície dos eléctrodos e para a situação em que os excitões são formados nos segmentos com baixo comprimento de conjugação (símbolos preenchidos) e em segmentos obedecendo à sua distribuição estatística de comprimentos conjugação (símbolos a vazio), para as morfologias paralela, perpendicular e aleatória.

## 5.4 Influência da Estrutura Química do Polímero na Dinâmica de Excitações

Para estudar a influência das propriedades moleculares do polímero na dinâmica dos excitões foram usados como sistemas poliméricos o PPV e alguns dos seus derivados cujas estruturas químicas são mostradas nas Fig.3.1. A partir de cálculos atomísticos realizados em segmentos conjugados isolados de PPV e respectivos derivados com diferentes comprimentos foi possível calcular a energia do excitão singuleto formado nesses segmentos, calculando a diferença entre a energia do seu primeiro estado excitado singuleto e a energia do estado fundamental, obtidas usando o programa de dinâmica molecular quântica CHEMOS cuja descrição detalhada é apresentada na referência [89].

Para se conhecer a desordem energética existente nas redes poliméricas construídas, calculámos a altura das barreiras de energia que influenciam o movimento dos excitações quando estes saltam entre segmentos de comprimento diferentes, tomando como referência segmentos conjugados com 7 monómeros que são os majoritários existentes nessas redes.

Os valores obtidos para as barreiras de energia do PPV e respectivos derivados são mostrados na Fig. 5.7. Esta figura mostra claramente que a altura da barreira de energia depende fortemente da estrutura química do polímero e da diferença de comprimentos de conjugação dos segmentos envolvidos no salto do excitão. Da análise desta figura é possível verificar que:

- i. Para o PPV e todos os derivados, a altura das barreiras de energia é mais significativa à medida que o comprimento dos segmentos conjugados diminui;
- ii. O PPV apresenta um mínimo da altura da barreira de energia para segmentos conjugados com 7 monómeros;
- iii. O 2-CN-PPV apresenta um valor mínimo da barreira de energia acentuado em segmentos com 8 monómeros;
- iv. O 7-CN-PPV apresenta mínimos locais na altura das barreiras de energia em segmentos com 5, 6 e 9 monómeros;
- v. A altura das barreiras de energia no 8-CN-PPV aumenta significativamente à medida que diminui o comprimento de conjugação dos seus segmentos;
- vi. O DMeO-PPV apresenta um mínimo na altura da barreira de energia para segmentos com 8 monómeros. Contudo a diferença na altura das barreiras de energia para segmentos com comprimento entre 7 a 10 monómeros é da ordem de grandeza da energia térmica.

### **5.4.1 Fotoexcitação dos Segmentos com Pequeno Comprimento de Conjugação**

Utilizando o modelo descrito no *Capítulo 2* para a dinâmica de excitações em sistemas poliméricos, simulámos a migração de excitações singuleto em redes poliméricas de PPV e dos seus derivados com morfologia paralela, correspondente à morfologia preferencial das cadeias poliméricas depositadas por *spin-coating* [45]. Tal como no estudo sobre

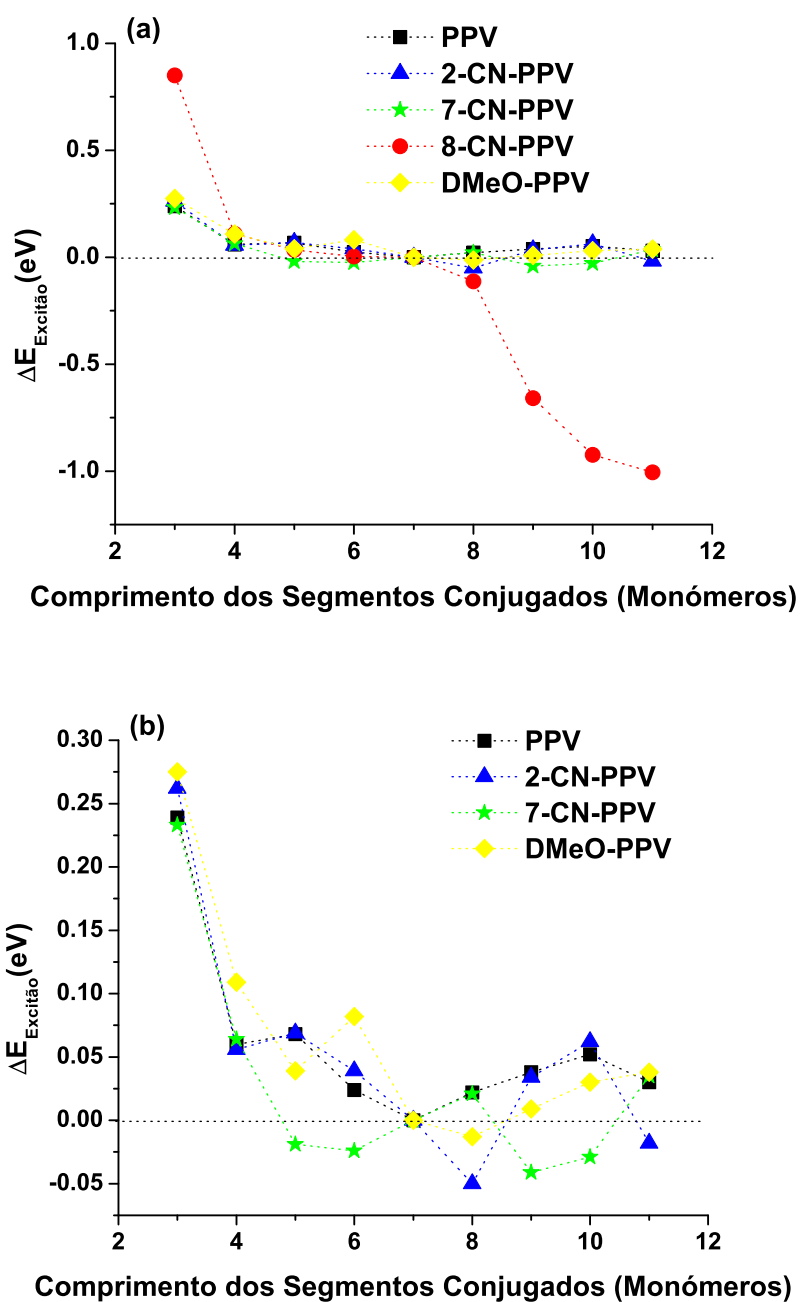


Figura 5.7: Altura da barreira de energia que um exciton tem de ultrapassar quando salta entre um segmento conjugado com 7 monómeros para outro com comprimento de conjugação diferente para PPV (quadrados), 2-CN-PPV (triângulos), 7-CN-PPV (estrelas), 8-CN-PPV (círculos) e DMeO-PPV (losangos): a) Compara a altura das barreiras de energia para PPV e respectivos derivados enquanto em b) não é representada a altura das barreiras de energia para o 8-CN-PPV. A linha a pontilhado apenas marca o valor nulo da barreira de energia e as linhas a tracejado que unem os símbolos servem apenas como guia.

a influência da morfologia na dinâmica dos excitões em PPV, também neste caso iniciámos a criação de excitões em segmentos com pequeno comprimento de conjugação e respeitando a sua distribuição dentro da rede polimérica. Desta forma pretendemos simular as condições experimentais usadas no estudo da dinâmica de excitões em sistemas poliméricos conjugados.

Tabela 5.3: Comprimento de difusão ( $L_D$ ) e do coeficiente de difusão ( $D$ ) dos excitões singuleto obtidos para o PPV e os derivados apresentados na Fig. 3.1, após a formação dos excitões em segmentos com baixo comprimento de conjugação.

Polímero	$L_D$ (nm)	$D$ ( $\times 10^{-4}$ cm <sup>2</sup> /s)
PPV	5.107	2.211
2-CN-PPV	5.300	2.396
7-CN-PPV	4.791	1.890
8-CN-PPV	5.464	2.496
DMeO-PPV	6.300	3.365

A Tabela 5.3 mostra os resultados obtidos para o comprimento de difusão ( $L_D$ ) e para o coeficiente de difusão ( $D$ ) do PPV e seus derivados, após a migração e decaimento dos excitões na rede polimérica. Os resultados obtidos para o  $L_D$  são idênticos aos valores publicados na literatura para derivados de PPV (5-6 nm) [175]. Contudo, como no nosso modelo consideramos que as amostras são puras (isto é, não contêm impurezas ou defeitos) e que não há a formação de outros estados excitados, para além dos excitões intramoleculares do tipo singuleto, que possam alterar a cinética de decaimento de fluorescência, o tempo de vida dos excitões calculado em todas as simulações é idêntico e, por isso, há que ter algum cuidado na comparação dos resultados calculados para os coeficientes de difusão dos diversos derivados de PPV e os obtidos experimentalmente para amostras geralmente pouco puras. No entanto, podemos constatar que os resultados calculados para o PPV são muito próximos dos estimados por Yan *et. al.* [160] para amostras de PPV com um grau de pureza elevado ( $L_D = 5.0$  nm e  $D = 2 \pm 0.5 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/s), o que comprova a validade deste modelo para o caso de sistemas poliméricos conjugados de elevada pureza.

Tendo em conta o perfil das barreiras de energia a que os excitões estão sujeitos durante o seu movimento (Figura 5.7) é fácil concluir que existe uma dependência do valor do  $L_D$  obtido para o PPV e derivados, e as suas propriedades moleculares, que são uma consequência da sua estrutura química. Esta influência é mais notória se fizermos uma análise tendo em conta o comprimento de conjugação dos segmentos onde ocorre a criação e decaimento dos excitões singuleto após a sua difusão na rede polimérica.

Se analisarmos os resultados apresentados na Fig. 5.8, tendo em conta as propriedades

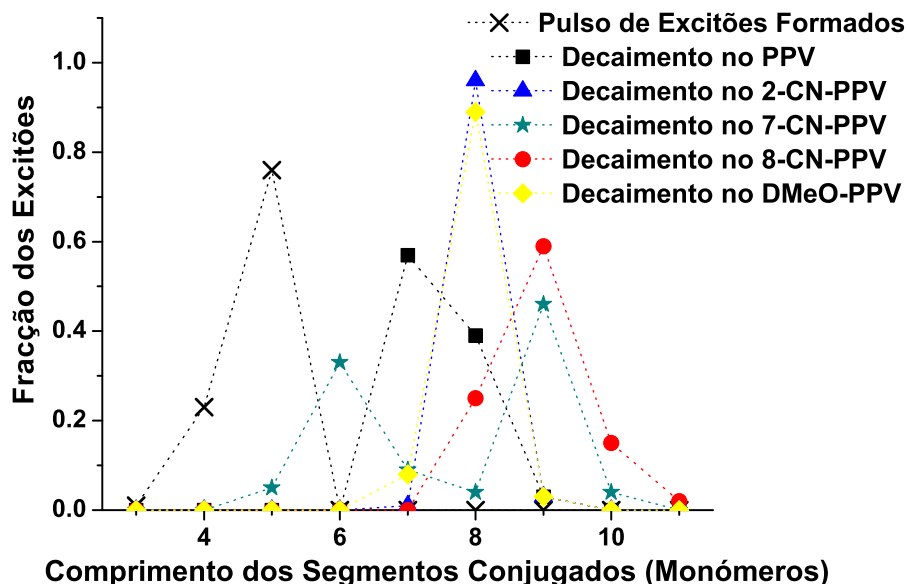


Figura 5.8: Distribuição dos excitões formados (cruzes) dentro da rede polimérica por fotoexcitação uniforme dos segmentos conjugados com baixo comprimento de conjugação, e dos excitões que decaíram em função do comprimento dos segmentos conjugados em redes poliméricas de PPV (quadrados), 2-CN-PPV (triângulos), 7-CN-PPV (estrelas), 8-CN-PPV (círculos) e DMeO-PPV (losangos).

moleculares mostradas na Fig. 5.7, é possível observar que após a criação do pulso de excitões dentro das redes de diferentes polímeros (cruzes na Fig. 5.8) estes tendem a migrar dentro dessas redes poliméricas para segmentos com maior comprimento de conjugação, tal como foi observado nas simulações onde apenas se variou a morfologia do PPV, uma vez que estes segmentos constituem as posições energeticamente mais favoráveis. A migração dos excitões e consequente decaimento em segmentos com maior comprimento de conjugação é, em parte, responsável pelo deslocamento de Stokes observado experimentalmente para o PPV e seus derivados, no entanto, e como é de esperar, ele não é igual para todos os derivados de PPV.

Resultados atomísticos mostraram que a formação de excitões singuleto ocorre essencialmente na região central dos segmentos conjugados das cadeias poliméricas [130]. Este comportamento tem uma influência no processo difusivo dos excitões singuleto pois, à medida que um excitão salta para um segmento com um maior comprimento de conjugação, menor será a probabilidade de ele saltar posteriormente para outro segmento uma vez que aumenta a distância que separa as posições centrais desses segmentos conjugados, pressupondo um mecanismo de difusão do tipo Föster. De

forma a avaliar o efeito da desordem espacial à nanoescala sem considerar o efeito da desordem energética, realizámos simulações de migração de excitões numa rede polimérica isoenergética (isto é, onde os excitões possuem em todos os segmentos conjugados a mesma energia). Os nossos resultados mostraram a existência de um movimento migratório dos excitões dos segmentos mais curtos para os segmentos mais longos, o que indica que também a desordem espacial da rede polimérica influencia a dinâmica dos excitões. Assim, o movimento difusivo dos excitões em direcção a segmentos com elevado comprimento de conjugação é o resultado conjunto dos efeitos da desordem espacial e da desordem energética.

Dado que estamos interessados no estudo da influência da estrutura química do polímero na dinâmica de excitões, foram utilizadas redes poliméricas com a mesma desordem espacial à nanoescala para todos os derivados de PPV. Assim, os diferentes valores obtidos para o  $L_D$  nas nossas simulações para os diferentes polímeros apenas reflectem as alterações na desordem energética resultantes de alterações da sua estrutura química. Tendo em conta o perfil das barreiras de energia para os diversos derivados de PPV apresentado na Fig. 5.7, é possível concluir que:

- i. O 7-CN-PPV apresenta o valor de  $L_D$  mais baixo, e consequentemente o valor mais baixo do  $D$ , porque existe um mínimo nas barreiras de energia para os segmentos conjugados com 5 e 6 monómeros. Consequentemente, é nestes segmentos que grande parte dos excitões tendem a decair impedindo a sua difusão para cadeias com maior comprimento de conjugação;
- ii. No caso do DMeO-PPV, o elevado valor obtido para o  $L_D$  deve-se ao facto dos excitões tenderem a migrar para cadeias com 8 monómeros e da energia das barreiras para o salto dos excitões entre segmentos com comprimentos de conjugação elevados ser inferior a  $k_B T$ , o que favorece o movimento dos excitões dentro da rede polimérica;
- iii. Tal como no caso do DMeO-PPV, também no 2-CN-PPV os excitões tendem a decair nos segmentos conjugados com 8 monómeros. Contudo, a diferença no valor obtido para o  $L_D$  comparativamente com o DMeO-PPV justifica-se pelo facto de no 2-CN-PPV a barreira de energia para os excitões saltarem para segmentos com 8 monómeros ser notoriamente favorável, funcionando os segmentos com este comprimento como estados localizados o que reduz a mobilidade dos excitões singuleto e aumenta o seu tempo de permanência nestes segmentos;
- iv. No caso do PPV, o perfil das barreiras de energia para segmentos com elevado comprimento de conjugação é mais sinuoso do que no caso do DMeO-PPV, apre-



sentando um mínimo de energia para cadeias com 7 monómeros. Consequentemente, os excitões tendem a ficar mais tempo retidos em cadeias com 7 monómeros, o que eleva a probabilidade de decaimento dos excitões em cadeias com este comprimento e reduz a sua migração na rede polimérica;

- v. Apesar do 8-CN-PPV apresentar uma diminuição das barreiras de energia para segmentos com comprimento superior a 8 monómeros, como a quantidade desses segmentos na rede polimérica é diminuta, comparativamente com segmentos com comprimentos inferiores, eles acabam por funcionar como estados localizados onde os excitões tendem a permanecer por longos períodos. Consequentemente, a migração dos excitões é afectada por estes segmentos e o valor de  $L_D$  é reduzido.

### 5.4.2 Fotoexcitação Uniforme dos Segmentos Conjugados

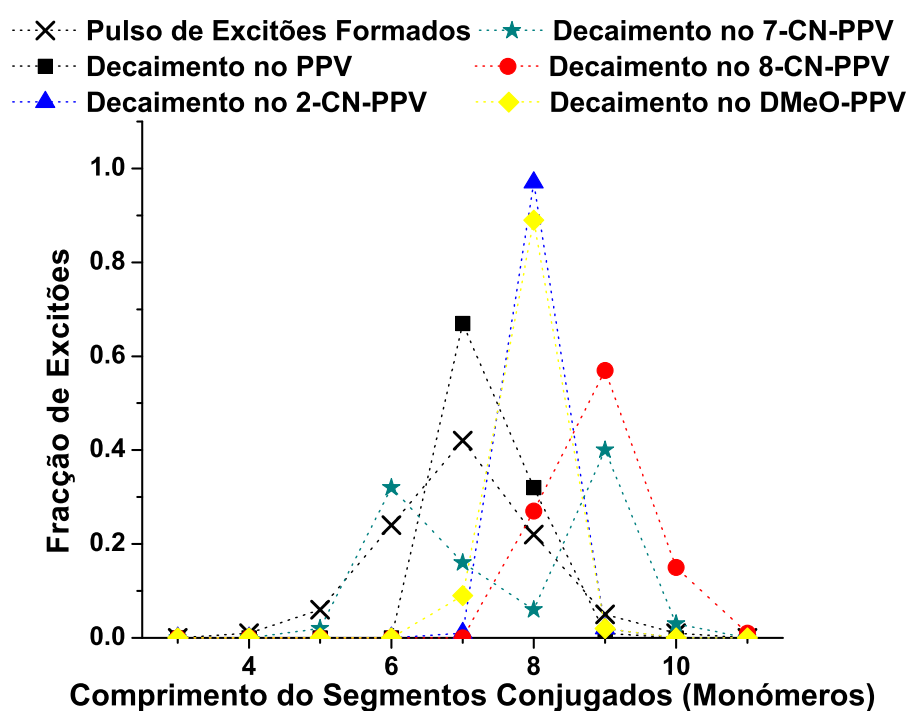


Figura 5.9: Distribuição dos excitões formados (cruzes) dentro da rede polimérica por fotoexcitação uniforme dos segmentos conjugados com uma distribuição gaussiana de comprimento com o valor médio de 7 monómeros, e dos excitões que decaíram em função do comprimento dos segmentos conjugados em redes poliméricas de PPV (quadrados), 2-CN-PPV (triângulos), 7-CN-PPV (estrelas), 8-CN-PPV (círculos) e DMeO-PPV (losangos).

Para estudarmos a influência da estrutura química do polímero na dinâmica de excitações em dispositivos optoelectrónicos poliméricos durante o seu funcionamento, simulámos a dinâmica de excitações em redes poliméricas com a mesma desordem espacial e diferente desordem energética, correspondendo às propriedades moleculares do PPV e seus derivados, resultante da distribuição da formação de excitações limitada pela distribuição estatística do comprimento dos segmentos conjugados. Os resultados destas

Tabela 5.4: Comprimento de difusão ( $L_D$ ) e do coeficiente de difusão ( $D$ ) dos excitações singuleto obtidos para o PPV e respectivos derivados após a criação de um pulso de excitações por fotoexcitação uniforme dos segmentos conjugados existentes na rede polimérica tendo em conta a sua distribuição estatística de comprimentos.

Polímero	$L_D$ (nm)	$D$ ( $\times 10^{-4}$ cm <sup>2</sup> /s)
PPV	3.700	1.140
2-CN-PPV	5.110	2.210
7-CN-PPV	3.958	1.288
8-CN-PPV	5.126	2.198
DMeO-PPV	6.042	3.106

simulações mostram que o efeito da estrutura química do polímero na migração deste pulso de excitações é diferente do previsto para a fotoexcitação apenas dos segmentos pequenos.

A Tabela 5.4 resume os valores obtidos para o  $L_D$ , e consequentemente para o  $D$ , nestas simulações e que são inferiores aos apresentados na Tabela 5.3. Apesar do perfil de decaimento dos excitações ser semelhante para os diversos derivados de PPV, independentemente do comprimento dos segmentos onde os excitações foram formados (ver Fig. 5.8 e Fig. 5.9), a diferença nos valores de  $L_D$  e  $D$  obtidos para o mesmo polímero explica-se pelo facto da maioria dos excitações formados na fotoexcitação uniforme dos segmentos conjugados ocorrer nos segmentos de menor energia ou com energia próxima desse valor mínimo. Consequentemente, a distância que os excitações percorrem até decaírem será limitada pela probabilidade de encontrarem esse mínimo de energia.

No entanto, se compararmos a Fig. 5.8 com a Fig. 5.9 e os valores apresentados na Tabela 5.4 com os da Tabela 5.3, é possível concluir que a alteração do comprimento dos segmentos onde ocorre a formação de excitações dentro da rede polimérica afecta mais os resultados obtidos para o PPV, pois a energia dos excitações neste polímero é mínima para os segmentos onde são formados a maioria dos excitações. Assim, para o PPV apenas os excitações formados em segmentos com comprimentos de conjugação maiores ou menores que 7 monómeros contribuem para o processo migratório dos ex-

citões. Este efeito é em tudo idêntico ao que foi observado anteriormente no estudo da influência da morfologia na dinâmica de excitões no PPV (secção 5.3.2).

### 5.4.3 Direcção de Difusão dos Excitões

À semelhança do que fizemos na secção 5.3.3 para a influência da morfologia do polímero, pretendemos também agora avaliar de que forma a alteração das propriedades moleculares do polímero afecta a direcção de difusão dos excitões em redes poliméricas cujos segmentos conjugados possuem o seu eixo molecular paralelo aos eléctrodos. Para tal, calculámos as componentes normalizadas dos comprimentos de difusão dos excitões nas direcções paralela e perpendicular à superfície eléctrodos, para as situações de fotoexcitação descritas nas secções 5.4.1 e 5.4.2, que são apresentadas na Fig. 5.10. Os resultados apresentados nesta figura mostram de forma evidente uma dependência da direcção de difusão dos excitões com as condições de fotoexcitação e com as propriedades moleculares do polímero. Para o PPV e o 7-CN-PPV, a direcção preferencial de difusão dos excitões varia com as condições de fotoexcitação e, consequentemente, estes polímeros são os que apresentam a maior variação no valor de  $L_D$  com as condições de fotoexcitação. Nestes polímeros, a formação de excitões em segmentos com pequeno comprimento de conjugação resulta numa difusão tridimensional (3D) de excitões, enquanto que a difusão é essencialmente paralela aos eléctrodos, ou seja bidimensional (2D), quando a formação de excitões respeita a distribuição estatística do comprimento dos segmentos conjugados. Por outro lado, no DMeO-PPV, que apresenta o maior  $L_D$ , a difusão de excitões tem um carácter 3D independentemente das condições de formação de excitões. No entanto, para os polímeros 2-CN-PPV e 8-CN-PPV, a direcção de difusão ocorre essencialmente no plano paralelo aos eléctrodos (difusão 2D) independentemente das condições de formação de excitões. Dado que nas simulações realizadas para os diferentes polímeros, o único parâmetro que distingue os diversos polímeros é a desordem energética, tal leva-nos a concluir que uma desordem energética acentuada limita a difusão dos excitões nas redes poliméricas, afectando a direcção e o comprimento de difusão. Contudo, a influência da estrutura química do polímero na dinâmica dos excitões depende das condições de fotoexcitação do material polimérico.

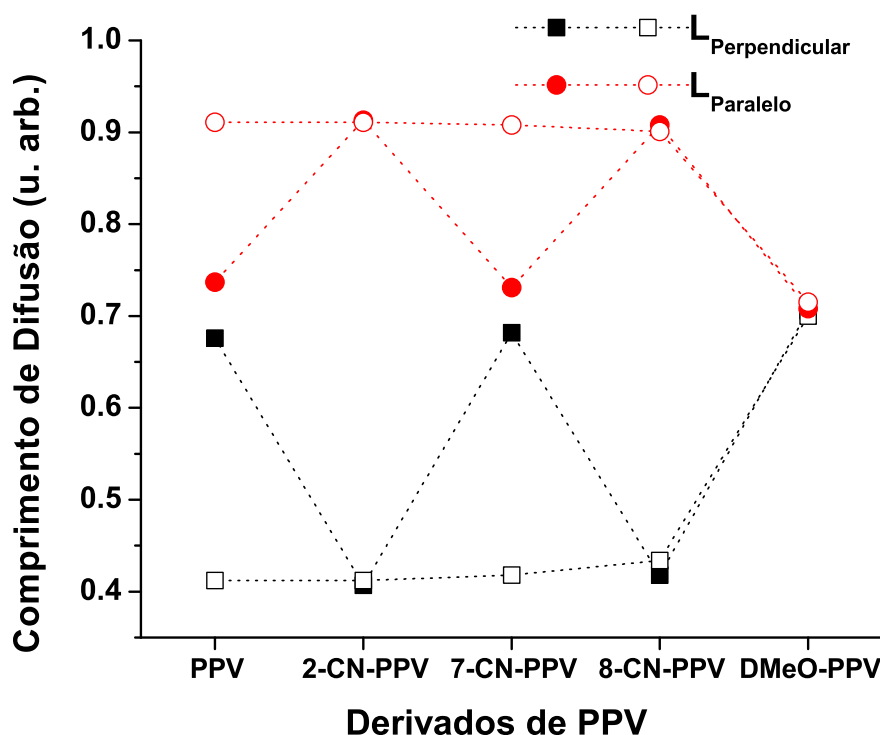


Figura 5.10: Componentes normalizadas da direcção de difusão dos excitões nas direcções paralela (círculos) e perpendicular (quadrados) à superfície dos eléctrodos e para a situação em que os excitões são formados nos segmentos com pequeno comprimento de conjugação (símbolos preenchidos) e em segmentos obedecendo à sua distribuição estatística de comprimentos conjugação (símbolos a vazio), para o PPV e alguns dos seus derivados.

## 5.5 Conclusões

Apesar das várias simplificações introduzidas no modelo desenvolvido para o estudo da dinâmica de excitões em sistemas poliméricos, este permite obter resultados que estão em concordância com as evidências experimentais publicadas na literatura sobre o comportamento dos excitões em sistemas poliméricos que sugerem a sua migração entre os segmentos conjugados do arranjo espacial que constitui a estrutura do polímero à nanoescala ocorra através de um mecanismo do tipo Föster. A concordância entre os valores obtidos para o comprimento e coeficiente de difusão dos excitões no PPV e seus derivados e os publicados na literatura garantem a validade deste modelo.

Ao nível experimental a complexidade da estrutura do polímero à nanoescala e a quantidade de partículas fotoexcitadas presentes num filme polimérico, inviabiliza um estudo detalhado do comportamento de excitões singuleto em sistemas poliméricos.

Contudo, as nossas simulações permitem clarificar em que medida a morfologia e a estrutura química do polímero afectam a dinâmica dos excitões. Os segmentos conjugados preferencialmente orientados perpendicularmente aos eléctrodos, e que mais se aproximam de uma estrutura altamente ordenada, tornam a difusão dos excitões aproximadamente unidimensional, não ocorrendo o mesmo com as restantes orientações. Apesar de a morfologia aleatória levar a um aumento do comprimento de difusão dos excitões, num domínio com esta morfologia os excitões tenderam a possuir um movimento tridimensional.

Numa rede polimérica em que os segmentos conjugados possuem o seu eixo molecular em planos paralelos à superfície dos eléctrodos, a direcção de difusão é dependente da estrutura química do polímero e das condições em que os excitões são criados. Tal comportamento leva-nos a concluir que há que ter algum cuidado na interpretação do funcionamento de dispositivos optoelectrónicos poliméricos com base nos resultados obtidos para o comprimento de difusão de excitões ( $L_D$ ) nesses materiais em experiências de fotoluminescência, pois o valor de  $L_D$  depende não só das propriedades moleculares do polímero e da sua estrutura à nanoescala mas, também, das condições de fotoexcitação.



## Capítulo 6

### Perspectivas de Trabalho Futuro

A variedade de processos que envolvem carga e excitações em dispositivos electrónicos orgânicos, e que condicionam o seu funcionamento, é muito grande. Nesta Tese, apenas focámos a nossa atenção em alguns processos fundamentais envolvidos no funcionamento de dispositivos electrónicos orgânicos, nomeadamente processos de injeção, transporte e recombinação de carga em díodos poliméricos e difusão de excitações nesses sistemas poliméricos, à escala mesoscópica, tendo em conta a influência das propriedades moleculares do polímero, obtidos por cálculos atomísticos, e da sua morfologia nesses processos, bem como a competição entre os vários processos no funcionamento do dispositivo. O trabalho futuro deverá assentar em duas vertentes: por um lado deverá incidir na obtenção de resultados à escala atomística de outros processos que são também relevantes para o funcionamento dos dispositivos e, por outro lado, incluir esses resultados e novos processos que envolvem cargas e excitações no modelo mesoscópico, bem como alargar o tipo de dispositivos em estudo.

Ao nível dos processos ópticos e electrónicos que envolvem a dinâmica de cargas e excitações dentro de um dispositivo polimérico, uma das primeiras alterações a introduzir no Modelo Mesoscópico é a inclusão de defeitos físicos e químicos [30], que podem ter origem na dopagem provocada quer pelos eléctrodos quer pelo processo de síntese do polímero [19, 20], que funcionam como *traps* na retenção de carga e canais de decaimento não radiativo dos excitações, provocando a sua extinção, partindo, tal como foi dito, de estudos e resultados obtidos à escala atomística sobre esses processos. É de prever que a influência vá depender não só do tipo de defeito mas também da sua concentração, distribuição espacial e morfologia do polímero. Por outro lado, foi recentemente reconhecido que a interacção entre cargas e excitações [193, 194] tem um papel preponderante no funcionamento do díodo polimérico emissor de luz podendo levar não só à extinção dos excitações, e como tal reduzir o efeito electroluminescente, como também alterar a mobilidade das cargas dentro do semiconductor polimérico.

No que concerne ao processo de transporte de carga, temos a referir a necessidade de inclusão do *spin* das cargas nos processos de injeção, transporte e recombinação das mesmas. O facto de experimentalmente se ter verificado que a formação de excitações singuleto pode exceder os 25%, levou a vários estudos que comprovaram que o processo de transporte e recombinação de carga depende do *spin* da mesma [195]. Uma vez que os nossos resultados sugerem uma dependência do transporte e da zona de recombinação de carga com a morfologia do polímero, é de antever que a inclusão do *spin* das cargas injectadas no processo de transporte de carga para um segmento com carga de sinal contrário leve à obtenção de resultados não intuitivos para a formação de excitações singuleto e permita prever até que ponto o controlo da morfologia do polímero poderá contribuir para aumentar a eficiência destes dispositivos poliméricos.

O facto de no interior deste tipo de dispositivos poderem existir partículas excitadas com natureza diferente, nomeadamente excitações singuleto e tripleto, e dado longo tempo de vida dos excitações tripleto, a difusão dos excitações quer singuleto e quer tripleto, e a competição e interacção entre si, deve ser incluído no Modelo Mesoscópico. Dada a natureza dos excitações tripleto, o mecanismo de difusão desses excitações a incluir deverá ser um mecanismos do tipo Dexter [196]. Independentemente da natureza dos excitações criados dentro da matriz polimérica, a interacção entre os excitações e os eléctrodos, que leva à extinção dos mesmos, é algo que também deve ser incluído no Modelo Mesoscópico [197, 198]. No entanto a interacção entre o excitação e o eléctrodo vai depender deste último, ou seja, vai depender do carácter metálico do eléctrodo. Estudos experimentais recentes comprovam que mesmo o PEDOT:PSS leva à extinção dos excitações, apesar do mecanismo subjacente a este efeito não ser ainda conhecido [21]. No nosso entender, também aqui a morfologia do polímero à nanoescala pode ter um papel importante na interacção eléctrodo/excitação, pois existem vários resultados teóricos que apontam para uma dependência deste efeito da orientação do dipolo associado ao excitação singuleto relativamente à superfície do eléctrodo, o que faz que o efeito de extinção dos excitações devido ao eléctrodo, em especial ao cátodo, dependa não só da distância ao mesmo mas também da orientação do cromóforo relativamente ao eléctrodo [197], o que afecta a direcção de difusão. No entanto, o facto de ocorrer a formação de espécies intermoleculares, quer excitações quer a partilha de um electrão por mais de um segmento conjugado [74], é algo que não pode ser desprezado no aperfeiçoamento do Modelo Mesoscópico, assim como a identificação das direcções dos fotões emitidos na situação de decaimento radiativo dos excitações.

Ao nível da mesoestrutura da componente activa, as modificações a introduzir passam pela construção de arranjos moleculares tridimensionais, formados por multica-



madras de diferentes materiais orgânicos, mistura de dois ou mais materiais orgânicos com diferentes composições, dimensão da separação de fases e alinhamento das moléculas em cada fase, que serão importantes na compreensão do efeito de separação de um excitão num par de cargas de sinal oposto e que está na origem do funcionamento de um célula fotovoltaica orgânica, bem como compósitos entre materiais orgânicos e inorgânicos.



# Referências

- [1] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirikawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. MacDiarmid. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Physical Review Letters*, 39(17):1098–1101, 1977.
- [2] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, and A. B. Holmes. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 347(6293):539–541, 1990.
- [3] W. Helfrich and W. G. Schneider. Recombination radiation in anthracene crystals. *Physical Review Letters*, 14(7):229–231, 1965.
- [4] H. Kallmann and M. Pope. Positive hole injection into organic crystals. *The Journal of Chemical Physics*, 32(1):300–301, 1960.
- [5] M. Pope, H. P. Kallmann, and P. Magnante. Electroluminescence in organic crystals. *The Journal of Chemical Physics*, 38(8):2042–2043, 1963.
- [6] M. Sano, M. Pope, and H. Kallmann. Electroluminescence and band gap in anthracene. *The Journal of Chemical Physics*, 43(8):2920–2921, 1965.
- [7] H. Kallmann and M. Pope. Bulk conductivity in organic crystals. *Nature*, 186(4718):31–33, 1960.
- [8] C. W. Tang and S. A. VanSlyke. Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters*, 51(12):913–915, 1987.
- [9] M. Jaiswal and R. Menon. Polymer electronic materials: a review of charge transport. *Polymer International*, 55(12):1371–1384, 2006.
- [10] N. S. Sariciftci. Plastic photovoltaic devices. *Materials Today*, 7(9):36–40, 2004.
- [11] A. Kraft, A. C. Grimsdale, and A. B. Holmes. Electroluminescent conjugated polymers-seeing polymers in a new light. *Angewandte Chemie International Edition*, 37(4):402–428, 1998.
- [12] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Bredas, M. Logdlund, and W. R. Salaneck. Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature*, 397(6715):121–128, 1999.

- [13] J. K. Borchardt. Developments in organic displays. *Materials Today*, 7(9):42–46, 2004.
- [14] [www.renewableenergyaccess.com](http://www.renewableenergyaccess.com).
- [15] Bernard Geffroy, Philippe le Roy, and Christophe Prat. Organic light-emitting diode (oled) technology: materials, devices and display technologies. *Polymer International*, 55(6):572–582, 2006.
- [16] R. U. A. Khan, C. Hunziker, and P. Günter. Perspectives on organic light-emitting diodes for display applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 17(6):467–474, 2006.
- [17] C. J. Brabec. Organic photovoltaics: technology and market. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 83(2-3):273–292, 2004.
- [18] M. C. Scharber, D. Mohlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, and C. J. Brabec. Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells-towards 10 percent of energy-conversion efficiency. *Advanced Materials*, 18(6):789–794, 2006.
- [19] T. M. Brown and F. Cacialli. Contact optimization in polymer light-emitting diodes. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 41(21):2649–2664, 2003.
- [20] M. Fahlman and W. R. Salaneck. Surfaces and interfaces in polymer-based electronics. *Surface Science*, 500(1-3):904–922, 2002.
- [21] J. S. Kim, R. H. Friend, I. Grizzi, and J. H. Burroughes. Spin-cast thin semi-conducting polymer interlayer for improving device efficiency of polymer light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 87(2):023506, 2005.
- [22] W. R. Salaneck, S. Stafstrom, and J. L. Bredas. *Conjugated polymer surfaces and interfaces - Electronic and chemical structure of interfaces for polymer light emitting devices*. Cambridge University Press, 2003.
- [23] Y. D. Jin, X. B. Ding, J. Reynaert, V. I. Arkhipov, G. Borghs, P. L. Heremans, and M. V. der Auweraer. Role of lif in polymer light-emitting diodes with lif-modified cathodes. *Organoc Electronics*, 5(6):271–281, 2004.
- [24] K. Xing, M. Fahlman, M. Logdlund, D. A. dos Santos, V. R. Parenté, Lazzaroni, J. L. Bredas, R. W. Gymer, and W. R. Salaneck. The interaction of poly (p-phenylenevinylene) with air. *Advanced Materials*, 8(12):971–974, 1996.
- [25] T. Nishi, K. Kanai, Y. Ouchi, M. R. Martin R. Willis, and K. Seki. Evidence for the atmospheric p-type doping of titanyl phthalocyanine thin film by oxygen observed as the change of interfacial electronic structure. *Chemical Physics Letters*, 414(4-6):479–482, 2005.

- [26] K. Z. Xing, N. Johansson, G. Beamson, D. T. Clark, J. L. Bredas, and W. R. Salaneck. Photo-oxidation of poly(p-phenylenevinylene). *Advanced Materials*, 9(13):1027–1031, 1997.
- [27] S. Braun, W. R. Salaneck, and M. Fahlman. Energy-level alignment at organic/metal and organic/organic interfaces. *Advanced Materials*, 21(14-15):1450–1472, 2009.
- [28] D. D. C. Bradley. Electroluminescent polymers: materials, physics and device engineering. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1(6):789–797, 1996.
- [29] W. Brütting, S. Berleb, and A. G. Mückl. Device physics of organic light-emitting diodes based on molecular materials. *Organic Electronics*, 2(1):1–36, 2000.
- [30] G. Teyssedre and C. Laurent. Charge transport modeling in insulating polymers: from molecular to macroscopic scale. In *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, volume 12, pages 857– 875, Oct 2005.
- [31] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, and K. Seki. Energy level alignment and interfacial electronic structures at organic/metal and organic/organic interfaces. *Advanced Materials*, 11(8):605–625, 1999.
- [32] G. Hadziioannou and G. G. Malliaras, editors. *Semiconducting Polymers*, volume 1. Wiley-VCH, 2007.
- [33] K. Fesser, A. R. Bishop, and D. K. Campbell. Optical absorption from polarons in a model of polyacetylene. *Physical Review B*, 27(8):4804–4825, 1983.
- [34] H Bässler. Charge transport in disorder organic photoconductors - a monte-carlo simulation study. *Physica Status Solidi B - Basic Research*, 175(1):15–56, 1993.
- [35] R. A. Street. The benefit of order, 2006.
- [36] R. J. Kline and M. D. McGehee. Morphology and charge transport in conjugated polymers. *Polymer Reviews*, 46(1):27–45, 2006.
- [37] H. C. F. Martens, P. W. M. Blom, and H. F. M. Schoo. Comparative study of hole transport in poly(p-phenylene vinylene) derivatives. *Physical Review B*, 61(11):7489–7493, 2000.
- [38] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, and D. M. de Leeuw. Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers. *Nature*, 401(6754):685–688, 1999.

- [39] Hsin-Fei Meng, Bo-Lun Chen, Kuo-Chen Tzeng, and Sheng-Fu Horng. Giant anisotropy of carrier mobility in electroluminescent conjugated polymer. *Applied Physics Letters*, 88(2):023505, 2006.
- [40] V. Kazukauskas. Investigation of carrier transport and trapping by oxygen-related defects in meh-ppv diodes. *Semiconductor Science and Technology*, 19(12):1373–1380, 2004.
- [41] J. C. Scott, P. J. Brock, J. R. Salem, S. Ramos, G. G. Malliaras, S. A. Carter, and L. Bozano. Charge transport processes in organic light-emitting devices. *Synthetic Metals*, 111:289–293, 2000.
- [42] B. A. Gregg. Excitonic solar cells. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(20):4688–4698, 2003.
- [43] B. A. Gregg and M. C. Hanna. Comparing organic to inorganic photovoltaic cells: Theory, experiment, and simulation. *Journal of Applied Physics*, 93(6):3605–3614, 2003.
- [44] L. J. Rothberg, M. Yan, F. Papadimitrakopoulos, M. E. Galvin, E. W. Kwock, and T. M. Miller. Photophysics of phenylenevinylene polymers. *Synthetic Metals*, 80(1):41–58, 1996.
- [45] H. Becker, S. E. Burns, and R. H. Friend. Effect of metal films on the photoluminescence and electroluminescence of conjugated polymers. *Physical Review B*, 56(4):1893–1905, 1997.
- [46] S. E. Burns, N. Pfeffer, J. Grüner, M. Remmers, T. Javoreck, D. Neher, and R. H. Friend. Measurements of optical electric field intensities in microcavities using thin emissive polymer films. *Advanced Materials*, 9(5):395–398, 1997.
- [47] B. G. Sumpter, P. Kumar, A. Mehta, M. D. Barnes, W. A. Shelton, and R. J. Harrison. Computational study of the structure, dynamics, and photophysical properties of conjugated polymers and oligomers under nanoscale confinement. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(16):7671–7685, 2005.
- [48] G. Yu and A. J. Heeger. Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions. *Journal of Applied Physics*, 78(7):4510–4515, 1994.
- [49] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger. Polymer photovoltaic cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science*, 270(5243):1789 – 1791, 1995.
- [50] J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, and A. B. Holmes. Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks. *Nature*, 376(6540):498–500, 1995.

- [51] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, and A. H. Heeger. Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology. *Advanced Functional Materials*, 15(10):1617–1622, 2005.
- [52] L. Schmidt-Mende, U. Bach, R. Humphry-Baker, T. Horiuchi, H. Miura, S. Ito, S. Uchida, and M. Gratzel. Organic dye for highly efficient solid-state dye-sensitized solar cells. *Advanced Materials*, 17(7):813–815, 2005.
- [53] J. Xue, S. Uchida, B. P. Rand, and S. R. Forrest. 4.2 percent efficient organic photovoltaic cells with low series resistances. *Applied Physics Letters*, 84(16):3013–3015, 2004.
- [54] S. E. Shaheen, D. S. Ginley, and G. E. Jabbour. Organic-based photovoltaics: Toward low-cost power generation. *MRS Bulletin*, 30(1):10–15, 2005.
- [55] H. Hoppe, N. Niggemann, C. Winder, J. Kraut, R. Hiesgen, A. Hinsch, D. Meissner, and N. S. Sariciftci. Nanoscale morphology of conjugated polymer/fullerene-based bulk- heterojunction solar cells. *Advanced Functional Materials*, 14(10):1005–1011, 2004.
- [56] H. Hoppe and N. S. Sariciftci. Morphology of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, 16(1):45–61, 2006.
- [57] H. Hoppe and N. S. Sariciftci. *Polymer Solar Cells*, volume 214 of *Advances in Polymer Science*. Springer-Verlag Berlin, 2008.
- [58] M. Pope and C. E. Swenberg. *Electronic processes in organic crystals and polymers*. Oxford University Press, 1999.
- [59] P. Peumans, A. Yakimov, and S. R. Forrest. Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells. *Journal of Applied Physics*, 93(7):3693–3723, 2003.
- [60] A. Moliton and J. M. Nunzi. How to model the behaviour of organic photovoltaic cells. *Polymer International*, 55(6):583–600, 2006.
- [61] C. J. Brabec and J. R. Durrant. Solution-processed organic solar cells. *MRS Bulletin*, 33(7):670–675, 2008.
- [62] X. Yang, J. K. J. van Duren, R. A. J. Janssen, M. A. J. Michels, and J. Loos. Morphology and thermal stability of the active layer in poly(p-phenylenevinylene)/methanofullerene plastic photovoltaic devices. *Macromolecules*, 37(6):2151–2158, 2004.
- [63] S. Schuller, P. Schilinsky, J. Hauch, and C. J. Brabec. Determination of the degradation constant of bulk heterojunction solar cells by accelerated lifetime measurements. *Applied Physics A Materials Science and Processing*, 79(1):37–40, 2004.

- [64] D. E. Markov, C. Tanase, P. W. M. Blom, and J. Wildeman. Simultaneous enhancement of charge transport and exciton diffusion in poly(p-phenylene vinylene) derivatives. *Physical Review B*, 72(4):045217, 2005.
- [65] J. J. M. Halls, K. Pichler, R. H. Friend, S. C. Moratti, and A. B. Holmes. Exciton diffusion and dissociation in a poly(p-phenylenevinylene)/c[<sub>60</sub>] heterojunction photovoltaic cell. *Applied Physics Letters*, 68(22):3120–3122, 1996.
- [66] D. E. Markov and P. W. M. Blom. Anisotropy of exciton migration in poly(p-phenylene vinylene). *Physical Review B*, 74(8):085206, 2006.
- [67] M. Scheidler, U. Lemmer, R. Kersting, S. Karg, W. Riess, B. Cleve, R. F. Mahrt, H. Kurz, H. Bassler, E. O. Gobel, and P. Thomas. Monte carlo study of picosecond exciton relaxation and dissociation in poly(phenylenevinylene). *Physical Review B*, 54(8):5536–5544, 1996.
- [68] T. Forster. Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz. *Annalen der Physik*, 2(1-2):55–75, 1948.
- [69] A. C. Morteani, P. Sreearunothai, L. M. Herz, R. H. Friend, and C. Silva. Ultrafast charge photogeneration and exciton regeneration at polymeric semiconductor heterojunctions. In *14th International Conference on Ultrafast Phenomena*, page ThA3. Optical Society of America, 2004.
- [70] J. L. Bredas, D. Beljonne, V. Coropceanu, and J. Cornil. Charge-transfer and energy-transfer processes in pi-conjugated oligomers and polymers: A molecular picture. *Chemical Reviews*, 104(11):4971–5003, 2004.
- [71] V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, and J. L. Bredas. Charge transport in organic semiconductors. *Chemical Reviews*, 107(4):926–952, 2007.
- [72] I. G. Scheblykin, A. Yartsev, T. Pullerits, V. Gulbinas, and V. Sundstrom. Excited state and charge photogeneration dynamics in conjugated polymers. *Journal of Physical Chemistry B*, 111(23):6303–6321, 2007.
- [73] R. Kersting, U. Lemmer, R. F. Mahrt, K. Leo, H. Kurz, H. Bassler, and E. O. Gobel. Femtosecond energy relaxation in pi-conjugated polymers. *Physical Review Letters*, 70(24):3820–3823, 1993.
- [74] B. J. Schwartz. Conjugated polymers as molecular materials: How chain conformation and film morphology influence energy transfer and interchain interactions. *Annual Review of Physical Chemistry*, 54(1):141–172, 2003.
- [75] S. C. Jain, M. Willander, and V. Kumar. *Conducting Organic Materials and Devices*, volume 81. Academic Press, 2007.
- [76] M. A. Masse, D. C. Martin, E. L. Thomas, F. E. Karasz, and J. H. Petermann. Crystal morphology in pristine and doped films of poly (p-phenylene vinylene). *Journal of Materials Science*, 25(1A):311–320, 1990.



- [77] T. G. Bjorklund, S. H. Lim, , and C. J. Bardeen. Dependence of poly(p-phenylene vinylene) morphology and time-resolved photophysics on precursor solvent. *Synthetic Metals*, 126(2-3):295–299, 2002.
- [78] D. Bower. *An introduction to polymer physics*. Cambridge University Press, 2002.
- [79] K. Norrman, A. Ghanbari-Siahkali, and N. B. Larsen. Studies of spin-coated polymer films. In G. A. Webb, editor, *Annual Reports on the Progress of Chemistry : Section C : Physical Chemistry*, volume 101, pages 174–201, 2005.
- [80] C. Y. Yang, F. Hide, M. A. Diaz-Garcia, A. J. Heeger, and Y. Cao. Microstructure of thin films of photoluminescent semiconducting polymers. *Polymer*, 39(11):2299–2304, 1998.
- [81] T. G. Bäcklund, H. G. O. H. G. O. Sandberg, R. Österbacka, H. H. Stubb, M. Torkkeli, and R. Serimaa. A novel method to orient semiconducting polymer films a novel method to orient semiconducting polymer films. *Advanced Functional Materials*, 15(7):1095–1099, 2005.
- [82] Jui-Fen Chang, Baoquan Sun, Dag W. Breiby, Martin M. Nielsen, Theis I. Solling, Mark Giles, Iain McCulloch, and Henning Sirringhaus. Enhanced mobility of poly(3-hexylthiophene) transistors by spin-coating from high-boiling-point solvents. *Chemistry of Materials*, 16(23):4772–4776, 2004.
- [83] W. Geens, S. E. Shaheen, B. Wesslingc, C. J. Brabec, J. Poortmans, and N. S. Sariciftci. Dependence of field-effect hole mobility of ppv-based polymer films on the spin-casting solvent. *Organic Electronics*, 3(3-4):105–110, 2002.
- [84] K. Koynov, A. Bahtiar, T. Ahn, R. M. Cordeiro, Hans-Heinrich Horhold, and C. Bubeck. Molecular weight dependence of chain orientation and optical constants of thin films of the conjugated polymer meh-ppv. *Macromolecules*, 39(25):8692–8698, 2006.
- [85] D. M. DeLongchamp, B. M. Vogel, Y. Jung, M. C. Gurau, C. A. Richter, O. A. Kirillov, J. Obrzut, D. A. Fischer, S. Sambasivan, L. J. Richter, and E. K. Lin. Variations in semiconducting polymer microstructure and hole mobility with spin-coating speed. *Chemistry of Materials*, 17(23):5610–5612, 2005.
- [86] Y. Shi, J. Liu, and Y. Yang. Device performance and polymer morphology in polymer light emitting diodes: The control of thin film morphology and device quantum efficiency. *Journal of Applied Physics*, 87(9):4254–4263, 2000.
- [87] T. Q. Nguyen, J. Wu, V. Doan, B. J. Schwartz, and S. H. Tolbert. Control of energy transfer in oriented conjugated polymer-mesoporous silica composites. *Science*, 288(5466):652–656, 2000.

- [88] E. Mulazzi, C. Botta, D. Facchinetti, and A. Bolognesi. Evidence of conjugation length distributions in electroluminescent segmented ppv: absorption, photoluminescence and raman scattering. *Synthetic Metals*, 142(1-3):85–92, 2004.
- [89] H. M. G. Correia. *Teoria de Processos em Materiais Orgânicos e Biológicos*. PhD thesis, Universidade do Minho, Julho 2007.
- [90] J. Peet, M. L. Senatore, A. J. Heeger, and G. C. Bazan. The role of processing in the fabrication and optimization of plastic solar cells. *Advanced Materials*, 21(14-15):1521–1527, 2009.
- [91] N. Hoth, C. P. Schilinsky, S. A. Choulis, and C. J. Brabec. Printing highly efficient organic solar cells. *Nano Letters*, 8(9):2806–2813, 2008.
- [92] K. H. Yim, R. H. Friend, and J. S. Kim. Anisotropic optical properties in electroluminescent conjugated polymers based on grazing angle photoluminescence measurements. *The Journal of Chemical Physics*, 124(18):184706, 2006.
- [93] A. M. Stoneham, M. M. D. Ramos, A. M. Almeida, H. M. G. Correia, R. M. Ribeiro, H. Ness, and A. J. Fisher. Understanding electron flow in conducting polymer films: injection, mobility, recombination and mesostructure. *Journal of Physics - Condensed Matter*, 14(42):9877–9898, 2002.
- [94] K. C. Kao and W. Hwang. *Electrical Transport in Solids*. Oxford University Press, 1981.
- [95] F. Gutmann and L. E. Lyons. *Organic Semiconductors*. Wiley-VCH, 1967.
- [96] C. B. Duke and L. B. Schein. Organic solids: is energy-band theory enough? *Physics Today*, 33(2):42–48, 1980.
- [97] T. M. Brown, R. H. Friend, I. S. Millard, D. J. Lacey, T. Butler, J. H. Burroughes, and F. Cacialli. Electronic line-up in light-emitting diodes with alkali-halide/metal cathodes. *Journal of Applied Physics*, 93(10):6159–6172, 2003.
- [98] P. W. M. Blom and M. J. M. De Jong. Device operation of polymer light-emitting diodes. *Philips Journal of Research*, 51(4):479–494, 1998.
- [99] H. K. Henisch. *Rectifying semiconductor contacts*. Clarendon Press, 1957.
- [100] E. H. Rhoderick and R. H. Williams. *Metal-Semiconductor Contacts*. Oxford Science Publications, 1988.
- [101] D. Braun. Electronic injection and conduction processes for polymer devices. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 41(21):2622–2629, 2003.
- [102] M. Fahlman, A. Crispin, X. Crispin, S. K. M. Henze, M. P. de Jong, W. Osikowicz, C. Tengstedt, and W. R. Salaneck. Electronic structure of hybrid interfaces for polymer-based electronics. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(18):183202 (20pp), 2007.

- [103] C. Tengstedt, W. Osikowicz, W. R. Salaneck, I. D. Parker, C-H Hsu, and M. Fahlman. Fermi-level pinning at conjugated polymer interfaces. *Applied Physics Letters*, 88(5):053502, 2006.
- [104] J. E. Rowe, P. Rudolf, L. H. Tjeng, R. A. Malic, G. Meigs, C. T. Chen, and E. W. Plummer. Synchrotron radiation and low energy diffraction studies of ultrathin c60 films deposited on cu(100), cu(111) and cu(110). *International Journal of Modern Physics B*, 6(23-24):3909–3913, 1992.
- [105] Y. Shen, A. R. Hosseini, M. H. Wong, and G. G. Malliaras. How to make ohmic contacts to organic semiconductors. *European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry*, 5(1):16–25, 2004.
- [106] S. M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley-Interscience, 1981.
- [107] J. G. Simmons. Richardson-schottky effect in solids. *Physical Review Letters*, 15(25):967–968, 1965.
- [108] P. S. Davids, I. H. Campbell, and D. L. Smith. Device model for single carrier organic diodes. *Journal of Applied Physics*, 82(12):6319–6325, 1997.
- [109] A. J. Campbell, D. D. C. Bradley, J. Laubender, and M. Sokolowski. Thermally activated injection limited conduction in single layer n,n<sup>[sup [prime]]</sup>-diphenyl-n,n<sup>[sup [prime]]</sup>-bis(3-methylphenyl)-1-1<sup>[sup [prime]]</sup>-biphenyl-4,4<sup>[sup [prime]]</sup>-diamine light emitting diodes. *Journal of Applied Physics*, 86(9):5004–5011, 1999.
- [110] W Schottky. Halbleitertheorie der sperrschicht. *Naturwissenschaften*, 26:843–844, 1938.
- [111] S. K. Mendiratta. *Introdução ao Electromagnetismo*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1984.
- [112] U. Wolf, V. I. Arkhipov, and H. Bässler. Current injection from a metal to a disordered hopping system. i. monte carlo simulation. *Physical Review B*, 59(11):7507–7513, Mar 1999.
- [113] T. van Woudenbergh, P. W. M. Blom, M. C. J. M. Vissenberg, and J. N. Huiberts. Temperature dependence of the charge injection in poly-dialkoxy-p-phenylene vinylene. *Applied Physics Letters*, 79(11):1697–1699, Sep 2001.
- [114] T. van Woudenbergh, P. W. M. Blom, and J. N. Huiberts. Charge injection in polymer light-emitting diodes. *Advances in Solid State Physics*, 42:495–503, 2002.
- [115] J. C. Scott and G. G. Malliaras. Charge injection and recombination at the metal-organic interface. *Chemical Physics Letters*, 299(2):115–119, 1999.

- [116] G. G. Malliaras and J. C. Scott. Numerical simulations of the electrical characteristics and the efficiencies of single-layer organic light emitting diodes. *Journal of Applied Physics*, 85(10):7426–7432, 1999.
- [117] J. C. Scott. Metal-organic interface and charge injection in organic electronic devices. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 21(3):521–531, 2003.
- [118] Y. Preezant and N. Tessler. Self-consistent analysis of the contact phenomena in low-mobility semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 93(4):2059–2064, 2003.
- [119] S. V. Novikov and G. G. Malliaras. Roughness-induced energetic disorder at the metal/organic interface. *Physical Review B*, 73(3):033302, 2006.
- [120] T. van Woudenberg, J. Wildeman, and P. W. M. Blom. Charge injection across a polymeric heterojunction. *Physical Review B*, 71(20):205216, 2005.
- [121] F. Neumann, Y. A. Genenko, C. Melzer, and H. von Seggern. Self-consistent theory of unipolar charge-carrier injection in metal/insulator/metal systems. *Journal of Applied Physics*, 100(8):084511, 2006.
- [122] S. V. Novikov, D. H. Dunlap, V. M. Kenkre, P. E. Parris, and A. V. Vannikov. Essential role of correlations in governing charge transport in disordered organic materials. *Physical Review Letters*, 81(20):4472–4475, 1998.
- [123] M. A. Abkowitz, H. A. Mizes, and J. S. Facci. Emission limited injection by thermally assisted tunneling into a trap-free transport polymer. *Applied Physics Letters*, 66(10):1288–1290, 1995.
- [124] V. I. Arkhipov, E. V. Emelianova, Y. H. Tak, and H. Bässler. Charge injection into light-emitting diodes: Theory and experiment. *Journal of Applied Physics*, 84(2):848–856, 1998.
- [125] F. C. Grozema, R. J. O. Hoofman, L. P. Candeias, M. P. de Haas, J. M. Warman, and L. D. A. Siebbeles. The formation and recombination kinetics of positively charged poly(phenylene vinylene) chains in pulse-irradiated dilute solutions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(31):5976–5986, 2003.
- [126] P. Prins, F. C. Grozema, and L. D. A. Siebbeles. Efficient charge transport along phenylene,vinylene molecular wires. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(30):14659–14666, 2006.
- [127] P. Prins, F. C. Grozema, J. M. Schins, S. Patil, U. Scherf, and L. D. A. Siebbeles. High intrachain hole mobility on molecular wires of ladder-type poly(p-phenylenes). *Physical Review Letters*, 96(14):146601, 2006.
- [128] H. M. G. Correia and M. M. D. Ramos. Theoretical study of electric field-dependent polaron-type mobility in conjugated polymers. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 18(Supplement 1):339–342, 2007.

- [129] M. M. D. Ramos and H. M. G. Correia. Modelling the effects of molecular arrangements in polymer light-emitting diodes. *Journal of Physics - Condensed Matter*, 18(16):S429–S438, 2006.
- [130] M. M. D. Ramos and H. M. G. Correia. Quantum modelling of photo-excited processes. *Applied Physics Letters*, 248(1-4):450–454, 2005.
- [131] D. F. Blossey. One-dimensional onsager theory for carrier injection in metal-insulator systems. *Physical Review B*, 9(12):5183–5187, 1974.
- [132] E. M. Conwell. Impurity band conduction in germanium and silicon. *Physics Review*, 103(1):51–61, 1956.
- [133] N. F. Mott. On the transition to metallic conduction in semiconductors. *Canadian Journal of Physics*, 34(12A):1356 – 1368, 1956.
- [134] A. Miller and E. Abrahams. Impurity conduction at low concentrations. *Physics Review*, 120(3):745–755, 1960.
- [135] K. D. Rockwitz and H. Bassler. Energy-dependent incoherent singlet exciton motion in an amorphous organic solid (polyvinylcarbazole). *Chemical Physics*, 70(3):307–317, 1982.
- [136] Y. N. Gartstein and E. M. Conwell. High-field hopping mobility in molecular systems with spatially correlated energetic disorder. *Chemical Physics Letters*, 245(4-5):351–358, 1995.
- [137] P. W. M. Blom and M. C. J. M. Vissenberg. Charge transport in poly(p-phenylene vinylene) light-emitting diodes. *Materials Science and Engineering*, 27:53–94, 2000.
- [138] P. Stepnik and G. W. Bak. Charge transport in hopping systems under open-circuit conditions: computer simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12(39):8455–8465, 2000.
- [139] G. Meller, L. Li, S. Holzer, and H. Kosina. Simulation of carrier injection and propagation in molecularly disordered systems. *Optical and Quantum Electronics*, 38(12-14):993–1004, 2006.
- [140] J. Nelson. Diffusion-limited recombination in polymer-fullerene blends and its influence on photocurrent collection. *Physical Review B*, 67(15):155209, 2003.
- [141] R. A. Marcus. Nonadiabatic processes involving quantum-like and classical-like coordinates with applications to nonadiabatic electron transfers. *The Journal of Chemical Physics*, 81(10):4494–4500, 1984.
- [142] K. Seki and M. Tachiya. Electric field dependence of charge mobility in energetically disordered materials: Polaron aspects. *Physical Review B*, 65(1):014305, 2001.

- [143] N. Tessler, Y. Preezant, N. Rappaport, and Y. Roichman. Charge transport in disordered organic materials and its relevance to thin-film devices: A tutorial review. *Advanced Materials*, 9999(9999), 2009.
- [144] H. M. G. Correia and M. M. D. Ramos. Modeling charge transport properties of cyano-substituted ppv. *Materials Science and Engineering: C*, 23(6-8):773–777, 2003.
- [145] H. M. G. Correia and M. M. D. Ramos. Modelling the effect of nonplanarity on charge transport along conjugated polymers chain. *Materials Science and Engineering C*, 27(5-8):1133–1137, 2007.
- [146] M. A. Lambert and P. Mark. *Current Injection in Solids*. Academic Press, New York, 1970.
- [147] P. W. M. Blom, M. J. M. deJong, and J. J. M. Vleggaar. Electron and hole transport in poly(p-phenylene vinylene) devices. *Applied Physics Letters*, 68(23):3308–3310, 1996.
- [148] P. W. M. Blom, M. J. M. deJong, and M. G. vanMunster. Electric-field and temperature dependence of the hole mobility in poly(p-phenylene vinylene). *Physical Review B*, 55(2):R656–R659, 1997.
- [149] R. W. I. de Boer, M. Jochemsen, T. M. Klapwijk, A. F. Morpurgo, J. Niemax, A. K. Tripathi, and J. Pflaum. Space charge limited transport and time of flight measurements in tetracene single crystals: A comparative study. *Journal of Applied Physics*, 95(3):1196–1202, 2004.
- [150] C. Goh, R. J. Kline, M. D. McGehee, E. N. Kadnikova, and J. M. J. Frechet. Molecular-weight-dependent mobilities in regioregular poly(3-hexyl-thiophene) diodes. *Applied Physics Letters*, 86(12):122110, 2005.
- [151] W. Brütting, S. Berleb, and A. G. Mückl. Space-charge limited conduction with a field and temperature dependent mobility in alq light-emitting devices. *Synthetic Metals*, 122(1):99–104, 2001.
- [152] H. Hoppe and N. S. Sariciftci. Organic solar cells: An overview. *Journal of Materials Research*, 19(7):1924–1945, 2004.
- [153] M. M. L. Grage, T. Pullerits, A. Ruseckas, M. Theander, O. Inganäs, and V. Sundström. Conformational disorder of a substituted polythiophene in solution revealed by excitation transfer. *Chemical Physics Letters*, 339(1-2):96–102, 2001.
- [154] M. M. L. Grage, Y. Zaushitsyn, A. Yartsev, M. Chachisvilis, V. Sundström, and T. Pullerits. Ultrafast excitation transfer and trapping in a thin polymer film. *Physical Review B*, 67(20):205207, 2003.

- [155] M. M. L. Grage, P. W. Wood, A. Ruseckas, T. Pullerits, W. Mitchell, P. L. Burns, I. D. W. Samuel, and V. Sundstrom. Conformational disorder and energy migration in meh-ppv with partially broken conjugation. *The Journal of Chemical Physics*, 118(16):7644–7650, 2003.
- [156] S. Westenhoff, C. Daniel, R. H. Friend, C. Silva, V. Sundstrom, and A. Yartsev. Exciton migration in a polythiophene: Probing the spatial and energy domain by line-dipole forster-type energy transfer. *The Journal of Chemical Physics*, 122(9):094903, 2005.
- [157] S. Westenhoff, W. J. D. Beenken, A. Yartsev, and N. C. Greenham. Conformational disorder of conjugated polymers. *The Journal of Chemical Physics*, 125(15):154903, 2006.
- [158] N. S. Sariciftci, editor. *Primary Photoexcitations in Conjugated Polymers: Molecular Exciton Versus Semiconductor Band Model*. World Scientific Publishing Company, 1st edition edition, JAN 1997.
- [159] B. Valeur. *Molecular Fluorescence - Principles and applications*. Wiley-VCH, 2002.
- [160] M Yan, L. J. Rothberg, F. Papadimitrakopoulos, M.E. Galvin, and T. M. Miller. Defect quenching of conjugated polymer luminescence. *Physical Review Letters*, 73(5):744–747, 1994.
- [161] A. Haugeneder, M. Neges, C. Kallinger, W. Spirk, U. Lemmer, J. Feldmann, U. Scherf, E. Harth, A. Gügel, and K. Müllen. Exciton diffusion and dissociation in conjugated polymer/fullerene blends and heterostructures. *Physical Review B*, 59(23):15346–15351, 1999.
- [162] M. Theander, A. Yartsev, D. Zigmantas, V. Sundstrom, W. Mammo, M. R. Andersson, and O. Inganäs. Photoluminescence quenching at a polythiophene/c60 heterojunction. *Physical Review B*, 61(19):12957–12963, 2000.
- [163] D. E. Markov, E. Amsterdam, P. W. M. Blom, A. B. Sieval, and J. C. Hummelen. Accurate measurement of the exciton diffusion length in a conjugated polymer using a heterostructure with a side-chain cross-linked fullerene layer. *Journal of Physical Chemistry A*, 109(24):5266–5274, 2005.
- [164] P. W. M. Blom, V. D. Mihailetschi, L. J. A. Koster, and D. E. Markov. Device physics of polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells. *Advanced Materials*, 19(12):1551–1566, 2007.
- [165] D. G. Lidzey, S. F. Alvarado, P. F. Seidler, A. Bleyer, and D. D. C. Bradley. Electroluminescence from a soluble poly(p-phenylenevinylene) derivative generated using a scanning tunneling microscope. *Applied Physics Letters*, 71(14):2008–2010, 1997.

- [166] S. B. Rim, R. F. Fink, J. C. Schoneboom, P. Erk, and P. Peumans. Effect of molecular packing on the exciton diffusion length in organic solar cells. *Applied Physics Letters*, 91(17):173504, 2007.
- [167] Y. Zaushitsyn, V. Gulbinas, D. Zigmantas, F. L. Zhang, O. Inganas, V. Sundstrom, and A. Yartsev. Ultrafast light-induced charge pair formation dynamics in poly[3-(2'-methoxy-5'-octylphenyl)thiophene]. *Physical Review B*, 70(7):075202, 2004.
- [168] PK Watkins, AB Walker, and GLB Verschoor. Dynamical monte carlo modelling of organic solar cells: The dependence of internal quantum efficiency on morphology. *Nano Letters*, 5(9):1814–1818, 2005.
- [169] M. Grell and D. D. C. Bradley. Polarized luminescence from oriented molecular materials. *Advanced Materials*, 11(11):895–905, 1999.
- [170] A. Bolognesi, C. Botta, D. Facchinetti, C. Mercogliano, M. Jandke, P. Strohmriegel, K. Kreger, A. Relini, and R. Rolandi. Polarized electroluminescence from double-layer leds with active film formed by two perpendicularly oriented polymers. In DJ Jenekhe, SA; Kiserow, editor, *ACS Symposium Series*, volume 888, pages 211–219, 2005.
- [171] Tai-Sang Ahn, Nicholas Wright, and Christopher J. Bardeen. The effects of orientational and energetic disorder on forster energy migration along a one-dimensional. *Chemical Physics Letters*, 446(1-3):43–48, 2007.
- [172] A. Ruseckas, M. Theander, L. Valkunas, M. R. Andersson, O. Inganas, and V. Sundstrom. Energy transfer in a conjugated polymer with reduced inter-chain coupling. *Journal of Luminescence*, 76-7:474–477, 1998.
- [173] U. Lemmer, R. F. Mahrt, Y. Wada, A. Greiner, H. Bassler, and E. O. Gobel. Time resolved luminescence study of recombination processes in electroluminescent polymers. *Applied Physics Letters*, 62(22):2827–2829, 1993.
- [174] F. A. C. Oliveira, L. A. Cury, A. Righi, R. L. Moreira, P. S. S. Guimaraes, F. M. Matinaga, M. A. Pimenta, and R. A. Nogueira. Temperature effects on the vibronic spectra of beh-ppv conjugated polymer films. *The Journal of Chemical Physics*, 119(18):9777–9782, 2003.
- [175] O. V. Mikhnenko, F. Cordella, A. B. Sieval, J. C. Hummelen, P. W. M. Blom, and M. A. Loi. Temperature dependence of exciton diffusion in conjugated polymers. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(37):11601–11604, 2008.
- [176] J. J. Lukkien, J. P. L. Segers, P. A. J. Hilbers, R. J. Gelten, and A. P. J. Jansen. Efficient monte carlo methods for the simulation of catalytic surface reactions. *Physical Review E*, 58(2, Part B):2598–2610, 1998.



- [177] C Tanase, EJ Meijer, PWM Blom, and DM de Leeuw. Unification of the hole transport in polymeric field-effect transistors and light-emitting diodes. *Physical Review Letters*, 91(21), 2003.
- [178] V. I. Arkhipov, U. Wolf, and H. Bässler. Current injection from a metal to a disordered hopping system. ii. comparison between analytic theory and simulation. *Physical Review B*, 59(11):7514–7520, 1999.
- [179] V. I. Arkhipov, H. von Seggern, and E. V. Emelianova. Charge injection versus space-charge-limited current in organic light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 83(24):5074–5076, 2003.
- [180] M Redecker, DDC Bradley, M Inbasekaran, and EP Woo. Mobility enhancement through homogeneous nematic alignment of a liquid-crystalline polyfluorene. *Applied Physics Letters*, 74(10):1400–1402, 1999.
- [181] C. Tanase, J. Wildeman, P. W. M. Blom, M. E. Mena Benito, D. M. de Leeuw, A. J. J. M. van Breemen, P. T. Herwig, C. H. T. Chlon, J. Sweelssen, and H. F. M. Schoo. Optimization of the charge transport in poly(phenylene vinylene) derivatives by processing and chemical modification. *Journal of Applied Physics*, 97(12):123703, 2005.
- [182] P. W. M. Blom and M. J. M. de Jong. Electrical characterization of polymer light-emitting diodes. In *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, volume 4, pages 105–112, 1998.
- [183] B. K. Crone, P. S. Davids, I. H. Campbell, and D. L. Smith. Device model investigation of bilayer organic light emitting diodes. *Journal of Applied Physics*, 87(4):1974–1982, 2000.
- [184] E. Moons. Conjugated polymer blends: linking film morphology to performance of light emitting diodes and photodiodes. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(47):12235–12260, 2002.
- [185] M. T. Bernius, M. Inbasekaran, J. O’Brien, and W. Wu. Progress with light-emitting polymers. *Advanced Materials*, 12(23):1737–1750, 2000.
- [186] D. R. Baigent, F. Cacialli, N. C. Greenham, J. Grüner, H. F. Wittmann, R. H. Friend, S. C. Moratti, and A. B. Holmes. Light-emitting diodes fabricated with conjugated polymers. *Solid-State Electronics*, 40(1-8):477–485, 1996.
- [187] F. Cacialli, R. N. Marks, R. H. Friend, R. Zamboni, C. Taliani, S. C. Moratti, and A. B. Holmes. Electrical and luminescent properties of double-layer oligomeric/polymeric light-emitting diodes. *Synthetic Metals*, 76(1-3):145–148, 1996.
- [188] M. Granstrom, K. Petritsch, A. C. Arias, A. Lux, M. R. Andersson, and R. H. Friend. Laminated fabrication of polymeric photovoltaic diodes. *Nature*, 395(6699):257–260, 1998.

- [189] T. L. Benanti and D. Venkataraman. Organic solar cells: An overview focusing on active layer morphology. *Photosynthesis Research*, 87(1):73–81, 2006.
- [190] J. Grüner, M. Remmers, and D. Neher. Direct determination of the emission zone in a polymer light-emitting diode. *Advanced Materials*, 9(12):964–968, 1997.
- [191] I. D. W. Samuel, G. Rumbles, C. J. Collison, R.H. Friend, S.C. Moratti, and A.B. Holmes. Picosecond time-resolved photoluminescence of ppv derivatives. *Synthetic Metals*, 84(1-3):497–500, 1997.
- [192] H. Hoppe, N. Arnold, N. S. Sariciftci, and D. Meissner. Modeling the optical absorption within conjugated polymer/fullerene-based bulk-heterojunction organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 80(1):105–113, 2003.
- [193] T. Haskins, A. Chowdhury, R. H. Young, J. R. Lenhard, A. P. Marchetti, and L. J. Rothberg. Charge-induced luminescence quenching in organic light-emitting diodes. *Chemistry of Materials*, 16(23):4675–4680, 2004.
- [194] J. Y. Song, N. Stingelin, W. P. Gillin, and T. Kreouzis. Reduced hole mobility due to the presence of excited states in poly-(3-hexylthiophene). *Applied Physics Letters*, 93(23), 2008.
- [195] J. S. Wilson, A. S. Dhoot, A. J. A. B. Seeley, M. S. Khan, A. Kohler, and R. H. Friend. Spin-dependent exciton formation in [pi]-conjugated compounds. *Nature*, 413(6858):828–831, 2001.
- [196] V. Cleave, G. Yahiolu, P. Le Barny, R. H. Friend, and N. Tessler. Harvesting singlet and triplet energy in polymer leds. *Advanced Materials*, 11(4):285–288, 1999.
- [197] R. R. Chance, A. Prock, and R. Silbey. Comments on the classical theory of energy transfer. *The Journal of Chemical Physics*, 62(6):2245–2253, 1975.
- [198] D. E. Markov and P. W. M. Blom. Migration-assisted energy transfer at conjugated polymer/metal interfaces. *Physical Review B*, 72(16):161401, 2005.